

Extraktion organischer Schadstoffe aus Böden mit überkritischem Wasser und Evaluation von Extraktionsmodellen

An der Fakultät für Maschinenbau,
Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

von: Dipl.-Ing. Jan Kollmus

geboren am: 12.12.1973 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

Tag der Verleihung: 17. Juli 2006

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotionsordnung der Technischen Universität Bergakademie Freiberg vom 02. Juli 2001 in vollem Umfang anerkenne.

05.09.2005

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich niemals zuvor die vorliegende Arbeit oder eine andere Dissertation dem Promotionsamt der Technischen Universität Bergakademie Freiberg oder einer anderen autorisierten Einrichtung im In- und Ausland eingereicht habe.

05.09.2005

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. Georg Härtel

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Freiberg, den 05.09.2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von 01/2001 – 12/2004 im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs „Transportvorgänge in porösen Systemen der Verfahrens- und Geotechnik“ am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik der TU Bergakademie Freiberg. Die Arbeit reiht sich in aktuelle Forschungsgebiete des Lehrstuhls, in denen unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit die Anwendungen von Hochdruckverfahren zur Schließung von Stoffkreisläufen und zur Gewinnung von Wertstoffen untersucht werden, ein.

Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Georg Härtel danke ich für die interessante Themenstellung und für die Übernahme der Betreuung sowie für viele Diskussionen und Anregungen.

Ebenso bedanke ich mich bei allen Wissenschaftlern und Kommilitonen des Graduiertenkollegs, von denen ich stellvertretend Herrn Hübner, Frau Müller sowie als Sprecher des GK Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Bast nennen möchte.

Für die Bereitschaft zur Gutachtertätigkeit möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. Grabbert und Herrn Dr.-Ing. Pickel bedanken.

Für ihre Unterstützung, Mitarbeit, Geduld und anregenden Diskussionen möchte ich mich zudem bei allen Mitarbeitern und Diplomanden des Lehrstuhls für Umweltverfahrenstechnik an der TU Bergakademie Freiberg bedanken.

Ganz besonderen Dank richte ich an meine Freundin und meine Familie, die mir ein steter Ansporn und moralische Stütze waren.

Einen Kelch erlesenster Tinte erhebe ich auf all meine Freunde und Wegbegleiter, die mich jahrelang erfolgreich von der Beendigung meiner Arbeit abgehalten haben.

Freiberg, den 05.09.2005

Jan Kollmus

The five „DON'Ts“ of modeling

1. Don't believe that the model is the reality.
2. Don't extrapolate beyond the region of fit.
3. Don't distort reality to fit the model.
4. Don't retain a discredited model.
5. Don't fall in love with your model.

0 Inhaltsverzeichnis

0 INHALTSVERZEICHNIS.....	1
1 EINLEITUNG.....	3
2 THEORIE.....	5
2.1 Boden, Schadstoffe, Altlasten und Bodensanierungsverfahren	5
2.1.1 Boden	6
2.1.2 Schadstoffe	7
2.1.3 Bodensanierungsverfahren	16
2.1.4 Boden-Schadstoff-Systeme	23
2.2 Überkritische Fluide.....	29
2.2.1 Historische Entwicklung	29
2.2.2 Grundlagen überkritischer Fluide.....	31
2.2.3 FACTsage-Berechnungen	47
2.3 Modellbildung und Modellierung	50
2.3.1 Grundlagen der Modellierung	51
2.3.2 Modellansätze in der Literatur	54
2.3.2 Multiphysikalisches Modell und Umsetzung mit FEMLAB	64
3 VERSUCHSANLAGE UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	72
3.1 Anlage und Versuchsbeschreibung	72
3.2 Charakterisierung der Bodenproben.....	77
3.3 Dotierung der künstlich kontaminierten Modellböden	79
3.4 Analytik.....	81
3.4.1 Analyse der flüssigen Extraktionsproben.....	81
3.4.2 Analyse des Bodenmaterials	82

4 EXTRAKTIONSERGEBNISSE	85
4.1 Einfluß der Temperatur	86
4.1.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben	86
4.1.1 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben.....	90
4.2 Einfluß des Volumenstromes	91
4.2.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben	92
4.2.1 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben.....	96
4.3 Einfluß der Korngröße	98
4.3.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben	98
4.3.2 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben.....	101
5 MODELLIERUNG	105
5.1 Modellparameter	105
5.2 Modellierungsergebnisse mit MATLAB	110
5.3 Modellierungsergebnisse mit FEMLAB	113
6 FEHLERDISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	116
7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	119
8 LITERATURVERZEICHNIS	121
9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	130
10 TABELLENVERZEICHNIS	133
11 VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	134
12 ANHANG.....	139

1 Einleitung

„Der Mangel an Bodenressourcen für die Erzeugung von Nahrungsmitteln und nachwachsenden Rohstoffen durch weiteres Bevölkerungswachstum und zunehmende Bodenzerstörung können die Lebensverhältnisse auf der Erde schneller nachteilig beeinflussen als der durch die Zivilisation verursachte Treibhauseffekt.“ [1]

Aufgrund des vielfältigen Schadstoffspektrums, der von Standort zu Standort variierenden Bodeneigenschaften und des anwachsenden Kostendruckes besteht ein fortwährender Bedarf an neuen und verbesserten Bodensanierungsverfahren. Als mögliches Verfahren zur Sanierung wurde in den vergangenen Jahren wiederholt die Hochdruckextraktion mit überkritischen Fluiden diskutiert. Anhand zahlreicher Untersuchungen im Labormaßstab konnte die prinzipielle Eignung dieses Verfahrens für verschiedene organische Schadstoffe, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [2][3][4][5][6], Dioxine und Furane [7][8], PCB [9][10] sowie anorganische Schadstoffe [11][12] gezeigt werden. Dabei beschränkt sich die Mehrheit der Arbeiten auf Untersuchungen mit überkritischem Kohlendioxid. In der vorliegenden Arbeit soll die Extraktion organischer Schadstoffe aus Böden mit überkritischem Wasser untersucht werden. In Anbetracht der angespannten Haushaltsituation der Kommunen und der gegenwärtigen Lage der Wirtschaft reduzieren sich viele Aktivitäten auf kostengünstige Deponierung oder Sicherung durch erdbauliche Maßnahmen. Dies stellt bei Innovationen besondere Anforderung an die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. So sind vor der technischen Umsetzung des Verfahrens eine sorgfältige Untersuchung und Optimierung des Extraktionsprozesses sowie die Erarbeitung und Entwicklung eines prozessabbildenden Extraktionsmodelles notwendig. Im Fokus der Untersuchungen standen PAK, die früher aufgrund ihrer technischen Eigenschaften geschätzt wurden, aber heute ubiquitäre Kontaminanten darstellen. Im Detail wurden die Schadstoffe Naphthalin, Phenanthren sowie n-Eicosan auf ihre Extrahierbarkeit untersucht. Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei große Themenfelder gliedern. Das ist zum ersten das Rahmenthema Bodensanierung mit zugehörigen gesetzlichen Grundlagen, unterschiedlichen Bodensanierungstechnologien, zum zweiten die Extraktion mit überkritischem Wasser mit physikalischen Grundlagen zu überkritischen Fluiden, Stoffdaten- und Löslichkeitsberechnungen und drittens die Modellierung des Extraktionsprozesses an sich, mit einer Einführung in die mathematische Modellierung, der numerischen Lösung der partiellen Differentialgleichungen. Die Ergebnisse zur statischen und dynamischen Simulation des Massen- und Energieumsatzes beim Extraktionsprozesses organischer Schadstoffe aus Böden stellen einen Beitrag zur Vertiefung der Kenntnisse über die verfahrenstechnischen

Grundlagen und das Systemverhalten des Bodensanierungsverfahrens mit überkritischen Fluiden dar, mit dem Ziel die Grundlage für eine weitere Verbesserung der Prozessführung und eine exaktere Kostenabschätzung zu schaffen.

2 Theorie

2.1 Boden, Schadstoffe, Altlasten und Bodensanierungsverfahren

Historisch gewachsene Industriestandorte sind oft durch hohe Belastungen an schwer biologisch abbaubaren organischen Substanzen, Salzen, Farbstoffen oder Schwermetallen gekennzeichnet. Diese Problematik kann zum Hindernis für neue Investitionen an Altstandorten werden. In den neuen EU-Mitgliedsländern wird mit einem Potential an konkreten Aufgaben und Projekten bis mindestens zum Jahr 2020 gerechnet. In der Bundesrepublik Deutschland existieren weit über 200.000 Altlasten und Altlastenverdachtsflächen, die in unterschiedlichem Maße die Umwelt gefährden. Das entspricht einem Kostenaufwand von ca. 40 bis 60 Mrd. Euro, wenn davon ausgegangen wird, daß etwa 10 bis 20 % der Verdachtsflächen zu sanieren sind [13]. Allein in Sachsen sind bisher mehr als 31.000 altlastenverdächtige Flächen bekannt (vgl. Tabelle 1). Sie sind meist die Folge einer früheren industriellen oder auch militärischen Verwendung dieser Flächen als Deponien, Produktions- bzw. Stationierungsstandorte. Die bei der Nutzung freigesetzten zahllosen Schadstoffe sowie deren mögliche Kombinationen und die sehr unterschiedlichen bodenphysikalischen Bedingungen einer jeden Altlast schließen eine Bewältigung der anstehenden Sanierungsaufgabe mit nur wenigen, universell einsetzbaren Sanierungsverfahren aus. In Abhängigkeit von der früheren Nutzung finden sich im Boden organische Schadstoffe wie Mineralöle, chlorhaltige Kohlenwasserstoffe, Dioxine sowie explosive und toxische Kampfstoffe, aber auch anorganische Schadchemikalien, beispielsweise Cyanide und Schwermetalle. Die Praxis steht trotz einer Flut an Forschungsprojekten, Veröffentlichungen und internationalen Kongressen noch vor einem Berg großer Unsicherheiten in wesentlichen Fragen zur Beurteilung von Gefahren durch altlastenspezifische Schadstoffe, in der Einschätzung von Risiken und der Entscheidung über Art und Umfang notwendiger Sanierungsmaßnahmen. Die Möglichkeit der Entfernung von Schadstoffen aus kontaminierten Böden durch Hochdruckextraktion mit überkritischen Fluiden und optional eine anschließende Druckoxidation stellt eine interessante und verfahrenstechnisch innovative Alternative zur derzeitigen Bodensanierung dar.

Tabelle 1: Anzahl erfasster und geschätzter Altlastenverdachtsflächen in der Bundesrepublik Deutschland (Stand: Dezember 1998, Umweltbundesamt) [2]

Bundesländer	Anzahl erfasster altlastverdächtiger		
	Altablagerungen	Altstandorte	Flächen gesamt
Baden-Württemberg	15.074	27.487	42.561
Bayern	9.725	3.194	12.919
Berlin	673	5.541	6.214
Brandenburg	5.585	8.580	14.165
Bremen	105	4.000	4.105
Hamburg	460	1.701	2.161
Hessen	6.502	60.372	66.874
Mecklenburg-Vorpommern	4.113	7.231	11.344
Niedersachsen	8.957	k.A.	8.957
Nordrhein-Westfalen	17.155	14.874	32.029
Rheinland-Pfalz	10.578	k.A.	10.578
Saarland	1.801	2.442	4.243
Sachsen	9.382	22.197	31.579
Sachsen-Anhalt	6.936	13.295	20.231
Schleswig-Holstein	3.076	14.497	17.573
Thüringen	6.192	12.368	18.560
Bundesrepublik gesamt	106.314	197.779	304.093

2.1.1 Boden

Böden nehmen in der Ökosphäre eine zentrale Stellung ein. Sie dienen nicht nur als Lebensgrundlage für Mensch, Tier und Pflanze, sondern haben auch durch ihre Filter-, Puffer- und Transformatorfunktion eine besondere Bedeutung als natürliches Reinigungssystem [14]. Erst seit einigen Jahren wird die Gefahr einer irreparablen Schädigung der Böden, die mit einer zunehmenden Schadstoffbelastung verbunden ist, in stärkerem Maße beachtet.

Mit Inkrafttreten des Bundesbodenschutzgesetzes (BBodSchG) am 1. März 1999 und dem dazugehörigen untergesetzlichen Regelwerk wurden erstmals bundesweit einheitliche Werte festgeschrieben, die im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen als Prüf- und Maßnahmewerte herangezogen werden können. Nach wie vor fehlen aber die entsprechenden Sanierungszielwerte. Betrachtet man jedoch die im Gesetz genannten Definitionen der Prüf- und Maßnahmewerte, so zeigt eine Überschreitung eine für die entsprechende Nutzung schädliche

Bodenveränderung an. Dagegen ist eine Gefährdung bzw. ein Gefahrenverdacht bei einer Unterschreitung der Werte nicht mehr gegeben und die Fläche steht für die planungsrechtlich zulässige Nutzung zur Verfügung. Wird mit einer Sanierung eine Schadstoffbelastung unterhalb des jeweiligen Grenzwertes erreicht, ist die Gefahr nach dem Gesetz beseitigt und das Sanierungsziel erreicht. Sollen die Gefährlichkeit von Bodenkontaminationen, das Für und Wider einer Sanierungsentscheidung, sowie die zu erreichenden Sanierungszielwerte abgeschätzt werden, so sind unterschiedliche Bewertungsansätze in der Altlastenpraxis unumgänglich. Da in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) lediglich für 14 Stoffe Prüfwerte und Maßnahmewerte nur für Dioxine und Furane existieren, müssen nach wie vor Werte aus anderen Gesetzen, Verordnungen oder sonstigen Veröffentlichungen benutzt werden. Die Festlegung von Prüf- und Maßnahmenwerten zur Gefahrenbeurteilung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten unterscheidet nach der Nutzung des Bodens und nach den durch diese bedingten Wirkungspfaden, die ein Stoff auf dem Weg zum Schutzgut nehmen kann. Weiterhin beschreibt das BBodSchG Vorsorgewerte für Böden nach § 8 Abs. 2 Nr. 1, welche nach den Hauptbodenarten gemäß bodenkundlicher Kartieranleitung unterschieden werden. Sie berücksichtigen den vorsorgenden Schutz der Bodenfunktionen bei empfindlichen Nutzungen. Im Ergebnis wurden Prüf- und Maßnahmewerte für solche Stoffe festgelegt, für die ausreichende Informationen über Wirkungen und Vorkommen vorliegen. Da in der Altlastenpraxis wesentlich mehr Stoffe an Kontaminationen beteiligt sind, können die für die Bewertung der Gefahren von Altlasten und die Entscheidung über die Notwendigkeit der Sanierung oder Sicherung herangezogenen Konzepte, Richt- und Grenzwerte nur als Hilfe dienen.

2.1.2 Schadstoffe

Nach § 2 BBodSchV sind Schadstoffe: „Stoffe und Zubereitungen, die auf Grund ihrer Gesundheitsschädlichkeit, ihrer Langlebigkeit, Bioverfügbarkeit im Boden oder auf Grund anderer Eigenschaften und ihrer Konzentration geeignet sind, den Boden in seinen Funktionen zu schädigen oder sonstige Gefahren hervorzurufen“. Böden können mit sehr unterschiedlichen Schadstoffen bzw. Schadstoffkombinationen verunreinigt sein. Ausgehend von der geographischen Lage und Nutzung der Bodenfläche konzentrieren sich verschiedene Schadstoffgruppen, welche vereinfacht in anorganische (hauptsächlich Schwermetalle und Metalloide), organische Schadstoffe (Umweltrelevante Chemikalien wie CKW, PCB, PAKs, PCDD/F,

BTXE/BTX, Nitro- und Aminoaromaten, Pestizide, Herbizide) und Radionuklide eingeteilt werden können.

Anorganische Schadstoffe

Schwermetalle sind als natürliche Bestandteile der Gesteine, regional sehr unterschiedlich, in allen Böden enthalten. Dazu zählen essentielle Spurennährstoffe wie Kupfer, Chrom oder Zink, aber auch nicht lebensnotwendige Elemente wie Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Nickel oder Cadmium. Obwohl einige Substanzen notwendige Spurenelemente sind, können schon geringe Konzentrationen, vor allem wenn diese über längere Zeiträume aufgenommen werden, zu Gesundheitsschäden (toxische Wirkung) führen. Verursacher von Bleikontaminationen (Pb) sind z.B. meist Altablagerungen, Farbpigmente und verbleites Benzin. Quecksilber (Hg) gelangt über Müllverbrennung, Kohleverbrennung, Katalysatoren, Leuchtstoffröhren, Akkumulatoren, Amalgam, Desinfektionsmittel, Thermometer, elektronische Bauteile und früher auch über Saatbeizmittel, mit bis zu 4000 t/a weltweit, in die Umwelt. Cadmium (Cd) wird in Legierungen, Akkumulatoren, in Farbpigmenten und als Stabilisator für PVC verwendet. Hauptemissionsquellen sind Müllverbrennungen und belasteter Klärschlamm. Arsen (As) wurde früher in Medikamenten und Farben (Schweinfurter Grün), Kampfstoffen und Pestiziden verwendet. Heute ist die auffälligste Emissionsquelle die Halbleiterherstellung. Chrom (Cr) wird zur Herstellung von Edelstählen, zur Legierung, Farbherstellung (Keramik), zum Gerben (Chromate) und als Holzbeizmittel verwendet. Antimon (Sb) kommt geogen als Antimonglanz (Stibnit) und in Mischmineralen vor. Es wird als Legierungszusatz (Antimonblei), in der Elektroindustrie, in der Keramik- und Glasproduktion, in Pigmenten, als Kunststoff- und Kautschukadditive und in Medikamenten verwendet. Schwermetalle sind persistent. Ein großflächig mit Schwermetallen kontaminierter Boden kann nach derzeitigem Kenntnisstand praktisch nicht saniert werden.

Organische Schadstoffe

Polychlorierte Bi- und Terphenyle (PCB, PCT) sind Substanzen, die eine breite technische Anwendung fanden, so z.B. als Trafoöle, Kühlmittel, Hydrauliköle und bis zu deren Verbot in der offenen Anwendung als Kunststoffweichmacher, in Druckfarben, Kopierpapier, Dichtungsmassen, Brandschutzimprägnierungen. Diese Substanzen zeigen vor allem chronische Giftwirkungen, besonders die thermischen Reaktionsprodukte (nach Bränden), die Dibenzofu-

rane sind in ihrer akuten Toxizität mit Dioxin (TCDD) vergleichbar. Darüber hinaus sind sie äußerst stabil in der Umwelt und reichern sich wegen ihrer Lipophilie (Fettlöslichkeit) in der Nahrungskette extrem an. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) werden in großen Mengen als Lösungsmittel in der Industrie, in verarbeitenden Betrieben und als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Zusätzlich werden CKW in großen Mengen in der chemischen Industrie als Rohstoffe genutzt und entstehen als Neben- oder Abfallprodukte bei der Synthese diverser Produktlinien. Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW) wie Tetrachlorethen (PER) und Trichlorethen (TCE) fanden in der Vergangenheit unter anderem als Reinigungsmittel in der Textilindustrie und als Entfettungsmittel in der metallverarbeitenden Industrie vielfältige Anwendung. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) galten lange Zeit hinsichtlich ihrer ökologischen Eigenschaften als harmlos. Aufgrund des sorglosen Umgangs in den genannten Industriezweigen sind sie heute vielerorts als Kontamination in Grundwasser und Boden nachweisbar. Gelangen aliphatische CKW in die Umwelt, so zeichnen sie sich dort durch eine hohe Persistenz aus und unterliegen im Normalfall nur einem geringen biologischen Abbau oder verbleiben vollkommen unverändert. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind Produkte unvollständiger Verbrennungen bzw. Verschmelzungen. Sie stammen v.a. aus Autoabgasen, Ruß, Teer, Bitumen. PAKs sind Hauptkomponenten von Mischkontaminationen von langkettigen Mineralöl- oder Teerölschäden, welche im Untergrund ehemaliger Industrieflächen wie Kokereien, Gaswerken und Raffinerien nachgewiesen werden können. Als Leitkomponenten dieser Kontaminationen werden 16 polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) nach EPA Liste (EPA: US-amerikanische Umweltbehörde) unterteilt [15]. Die 2- bis 7-Ring-Aromaten sind durch eine schlechte Wasserlöslichkeit charakterisiert. Das spiegelt die Bioverfügbarkeit dieser Stoffe wider und die damit einhergehenden Schwierigkeiten, die Komponente in einer Bodenwäsche verfügbar zu machen. Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol (BTXE/BTX) sind aromatische, organische Substanzen, die einzeln analysiert aber summarisch dokumentiert werden. Diese Stoffe können aus der Lösungsmittelverwendung, Altablagerungen (z.B. Gaswerke), Autoabgasen und Benzinversickerungen stammen und finden weltweit in großen Umfang als Ausgangsstoffe für die Synthese zahlreicher organischer Verbindungen Verwendung. BTXE wirken toxisch und krebserregend (Benzol) auf Individuen in der Umwelt. Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) entstehen als Nebenprodukt bei einer Vielzahl thermischer und industrieller Prozesse. In Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad und dem Substitutionsmuster an den aromatischen Ringen lassen sich 76 PCDD und 135 PCDF, sog. Kongenere unterscheiden. Da in der überwiegenden Zahl der Fälle mehrere solcher dioxinartiger Verbindungen in Umweltproben

nebeneinander vorkommen, werden sie in einem Summenparameter, den Toxizitäts-Äquivalenten (TEQ, TE) zusammengefasst. PCDD/F sind extrem schlecht wasserlöslich, weisen eine hohe Adsorption an die organische Substanz auf und werden nur sehr langsam abgebaut. Die Halbwertszeiten der einzelnen Kongenere schwanken stark, im Mittel liegen sie bei 10-12 Jahren [16]. Auch Nitroaromaten stellen heute eine weit verbreitete Umweltkontamination dar. Sie werden z.B. als Ausgangsprodukte für die Herstellung von Farben, Medikamenten und Isolierschäumen verwendet. Ferner sind sie als Duftstoffe (z.B. Moschus-Xylol) in Deos, Seifen, Waschpulvern etc. enthalten. Außerdem sind Nitro- und Aminoaromaten als Schadstoffe des Bodens häufig die Folge von großflächigen Verunreinigungen durch Rüstungsaltlasten, besonders durch ehemalige Produktionsanlagen für Sprengstoffe. Die "Leitsubstanz" ist dabei häufig TNT (2,4,6- Trinitrotoluol). Als wichtigste Nebenprodukte treten Dinitrotoluole (2,4-DNT, 2,6-DNT) und Mononitrotoluole auf. Nitroaromaten, aber auch eine Reihe der Abbau- und Transformationsprodukte, sind toxisch und können kanzerogen wirken. Pestizide, wie DDT, Lindan, Aldrin gehören zur Gruppe der Chlorkohlenwasserstoffe (CKW). Die oftmals recht beständigen Verbindungen sind fettlöslich und weisen eine hohe Affinität zur organischen Bodensubstanz auf. DDT als breit wirksames Insektizid ist aufgrund des langjährigen Einsatzes das wohl bekannteste und jahrzehntelang das wichtigste Insektizid weltweit. Aufgrund dieser Tatsache ist die Kontamination der Ökosysteme mit dieser Verbindung und heutzutage insbesondere mit dessen Stoffumwandlungen entsprechend hoch. Als fettlösliche Verbindungen lagern sich Pestizide durch die ausgeprägte Verwendung im Fettgewebe unterschiedlicher Lebewesen (Fische, Vögel) an, und gelangen über die Nahrungskette somit zum Menschen. Die Verwendung von DDT ist seit 1972 in Deutschland [16], heute in den meisten Industrieländern verboten.

Radionuklide

Trinkwasser und besonders manche Mineralwässer können natürliche Radionuklide (Isotope) enthalten, insbesondere Radium-226 aber auch das Edelgas Radon-222 sowie Uran-238, Kalium-40, Tritium und andere. Radionuklide können aus Kernkraftwerken, aus dem Kernbrennstoff-Kreislauf, aus oberirdischen Kernwaffentests, aus dem Bergbau, aus technischen und medizinischen Anwendungen stammen. Die wichtigsten Isotope, die im Fallout des Unfalls von Tschernobyl gemessen wurden, waren unter anderem Jod-131, Strontium-90, Cäsium-134 und -137, Plutonium-239 und etwa 50 weitere. Im Gegensatz zu den meisten natürlichen Radionukliden, werden diese künstlichen Nuklide im Organismus stärker gebunden z.B.

Caesium in den Muskeln, Strontium in den Knochen, Jod in der Schilddrüse und stellen dort eine gefährliche Strahlenquelle dar.

Schadstoffeintrag

Während Verunreinigungen von Luft und Wasser meist deutlich sichtbar oder spürbar werden, bleiben die des Bodens vielfach für lange Zeit unbemerkt. Die Undurchsichtigkeit, das beträchtliche Puffervermögen und der weniger intensive Kontakt des Menschen mit dem Boden verbergen meist die Belastungen über längere Zeiträume. Wie im vorangegangenen Absatz erwähnt, sind Bodenkontaminationen durch ein breites Spektrum an Schadstoffen und deren Kombinationen gekennzeichnet. Ebenso bestehen aufgrund verschiedener Prozesse, Anlagen, Transportwege von Stoffen, Lagerung und Abbau von Materialien, Abbruch alter Betriebsanlagen, ehemaliger Militärstandorte, Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft oder Deponierung von Altlasten eine unüberschaubare Anzahl möglicher Kontaminationspfade um Bodenmaterial zu verunreinigen. Durch Leckagen, Verrieselung von Abwässern, Aufbringen von belasteten Schlämmen und dauerhaften Korrosionspunkten wird der Boden in unterschiedlichem Maße ubiquitär belastet. Genauer definierbar sind dagegen die Wege des Schadstoffeintrages. Der Boden, der Teil der oberen Erdkruste, der nach unten durch festes und lockeres Gestein (Lithosphäre), nach oben durch eine Pflanzendecke (Biosphäre) oder den Luftraum (Atmosphäre) begrenzt wird und in Durchdringung mit der Hydrosphäre existiert, kann die unterschiedlichen Schadstoffe in drei verschiedenen Phasenzuständen aufnehmen. Die umweltgefährdenden Substanzen können als Feststoff, Flüssigkeit oder Gas vom Erdreich adsorbiert bzw. absorbiert werden. Alle Chemikalien, die in die Umwelt gelangen, unterliegen stark vernetzten Kreisläufen, in denen natürliche biogeochemische Vorgänge mit anthropogenen Materialflüssen gekoppelt sind (siehe Abbildung 1).

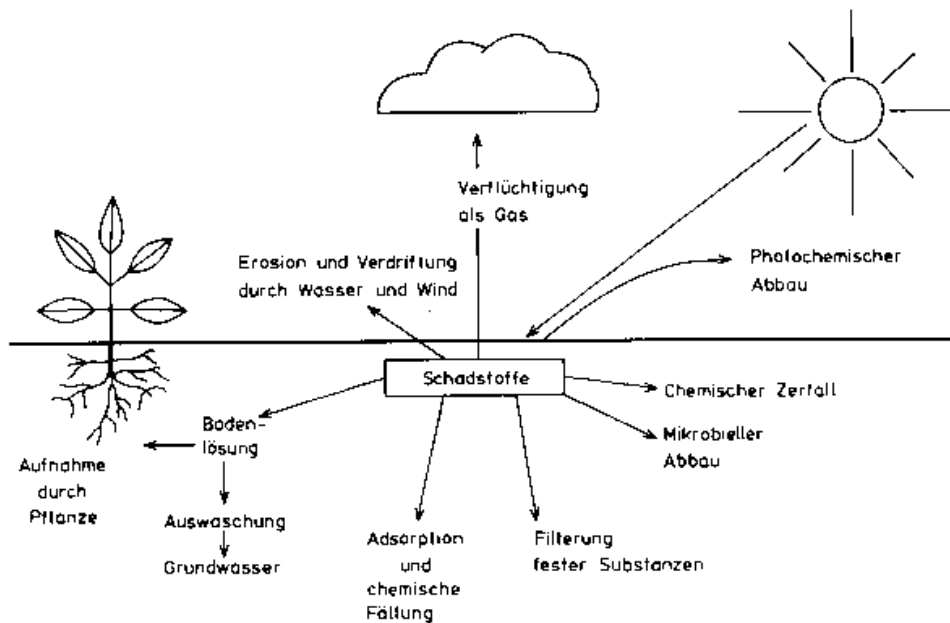


Abbildung 1: Potentielles Verhalten von Schadstoffen im Boden [13]

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und Transportprozesse sowie biogeochemische Mechanismen bestimmen die Verteilung und Verbreitung von Umweltschadstoffen. Die Konzentration und Verbreitung von Chemikalien in der Umwelt steht im Zusammenhang mit folgenden Größen [16]:

- Quellen, Eintragsmenge und –charakteristik
- physikalisch-chemische Stoffeigenschaften (molekulare Struktur, Dampfdruck, Wasser- und Fettlöslichkeit, Adsorptionsfähigkeit, Abbaubarkeit)
- physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften (Temperatur, pH-Wert, Sedimentationsrate)
- Nährstoffkreisläufe, Redox- und Mischungsverhältnisse)
- Transformationsprozesse (Photolyse, Hydrolyse, Redoxreaktionen und biotischer Abbau)

Ursache für das unkontrollierbare und ubiquitäre Vorkommen vieler persistenter Schadstoffe ist ihre Verbreitungstendenz. Die Verteilung und der Transfer dieser Stoffe ist einerseits von den Eigenschaften der Verbindungen, andererseits von den Eigenschaften der Umwelt abhängig. Meist liegen die Umweltschadstoffe in den verschiedenen Bereichen nicht im Gleichgewicht vor. Transferprozesse sind die Folge von Konzentrationsgradienten der einzelnen Umweltbereiche. Im Gegensatz zu chemischen und biologischen Transformationsprozessen bleibt

die Struktur der Substanz bei Transport- und Transferprozessen unverändert. Schwermetalle anthropogenen Ursprungs gelangen vorwiegend durch nasse und trockene Depositionen aus der Luft in den Boden. Wie auch bei Schwermetallen gelangt der größte Teil von organischen Schadstoffen, abgesehen von Unfällen, Leckagen usw., durch indirekten Eintrag über die Atmosphäre in den Boden. Düngemittel, die oft chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, werden dagegen unmittelbar mit den Pflanzen und dem Boden in Kontakt gebracht, um einen hohen Wirkungsgrad der chemischen Substanzen zu erzielen. Ein Teil der Biozide (Insektizide, Herbizide, Fungizide) verflüchtigt sich in der Luftatmosphäre, kann dort mobilisiert, photochemisch zersetzt, oder auch durch Niederschlag ausgewaschen werden und sich erneut an Pflanzen- und Bodenbestandteilen anlagern. Dabei stellen entweder der biochemische Abbau (Mineralisierung), die Adsorption der Substanz bzw. deren Abbauprodukte an feste Bodenbestandteile oder der Verbleib in bioverfügbarer Form (Bodenlösung) die möglichen Wege dar. Der Rest, der nicht aufgenommen wird, kann durch eindringendes Regenwasser in tiefere Regionen transportiert werden und bis in das Grundwasser gelangen [17][18]. Dabei ist es wichtig die jeweilige Zusammensetzung des Bodenmaterials zu kennen, um die Fähigkeit der Anlagerung oder Aufnahme der vorhandenen Kontamination in einer Bodenschicht definieren zu können. Die Stoffgruppe der PAK ist eine der in der Umwelt am weitesten verbreiteten organischen Verunreinigungen [19]. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind kaum wasserlöslich und können dennoch in Luft, Wasser und Boden nachgewiesen werden. Die Gesamtemission an PAK wird in Deutschland auf ca. 500 bis 1000 t/a geschätzt [14]. Aufgrund ihrer hohen Persistenz und Kanzerogenität haben sie eine große ökotoxikologische Bedeutung. Die emittierten PAK gelangen vorwiegend über den Luftpfad z.B. durch kontaminierten Schwebstaub in den Boden. Weitere potentielle Eintragsquellen stellen Abwässer, Klärschlämme und Müllkomposte dar. Die weiteren Abbauvorgänge dieser Schadstoffe werden hauptsächlich durch Transformationsprozesse bestimmt. Die abiotischen und biotischen Prozesse charakterisieren dabei die Verweilzeit der einzelnen Substanzen im Bodengefüge. PCB und PAK werden beispielsweise von Mikroorganismen wie auch von höheren Lebewesen extrem langsam metabolisiert. Für den mikrobiellen Abbau unter anaeroben Verhältnissen werden in der Literatur sehr unterschiedliche Halbwertszeiten angegeben. In diesem Zeitraum werden die Substanzen jedoch nicht völlig abgebaut, sondern teilweise nur enzymatisch verändert und verbleiben im Boden. Weiterhin wird die hohe Persistenz dieser Stoffgruppen durch fehlende Enzyme natürlicher Bodenorganismen und der daraus folgenden unvollständigen Metabolisierung ermöglicht.

Altlasten und Altlastenverdachtsflächen

Das Ziel der Erhebung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen besteht darin, ihre Lage und Bezeichnung sowie den Grund des Anfangsverdachts der ausgehenden Gefahr zu erfassen und den zuständigen Umweltbehörden bekannt zu machen. Dadurch soll gewährleistet werden, daß einerseits einem bestehenden Gefahrenverdacht nachgegangen wird und andererseits bei beabsichtigten Nutzungsänderungen im Umfeld oder Planungsvorhaben (Regional-, Verkehrsplanung, Industriebrachenrecycling u. a.) Auswirkungen von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen berücksichtigt werden können. In Bezug auf Sachsen werden die Daten mit dem Programm SALKA (Sächsisches Altlastenkataster) erfasst. Die damit zur Verfügung stehende Datenbasis ist die Grundlage für die Eingabe aller weiteren Bearbeitungsstufen [20]. Die Frage über die Höhe des derzeit erhobenen prozentualen Anteils der Altlasten und altlastenverdächtigen Flächen lässt sich nicht eindeutig beantworten. Da die flächendeckende Erhebung in den Landkreisen abgeschlossen ist und in den letzten Jahren nur noch wenige Flächen neu hinzugekommen sind, kann aber ein Erhebungsstand von mindestens 95% [20] angenommen werden.

Bisher sind 2.700 Flächen mit 2.824 Teilflächen [20] aus der Altlastenbearbeitung aufgrund von Sanierung oder niedrigem Gefährdungspotential ausgeschieden. Bei großen Altstandorten sowie militärischen und Rüstungsaltlasten wurde eine Unterteilung in Teilflächen vorgenommen. Die Notwendigkeit der Gliederung in Teilflächen kann sich aus:

- fachlicher Sicht (bei differenzierter Altlastenbehandlung)
- rechtlicher Sicht (bei unterschiedlichen Eigentümern)

ergeben. Von den 27.697 in Sachsen registrierten Altlasten und altlastverdächtigen Flächen wurden bisher 1.610 in 6.494 Teilflächen unterteilt. Damit sind 34.191 Teilflächen registriert. Um Aussagen über die noch anstehenden Aufgaben bei der Altlastenbearbeitung treffen zu können, ist es notwendig auf jeder Bearbeitungsstufe den weiteren Handlungsbedarf für die betrachtete Fläche festzulegen. Auf der Grundlage des Stufenprogramms der Sächsischen Altlastenmethodik (SALM) wird somit entschieden, ob für eine Fläche die Fälle A, B, C oder E (vgl. Legende 2) Abbildung 2 des weiteren Handlungsbedarfes in Frage kommen. Aus der grafischen Übersicht (Abbildung 2) wird deutlich wie viele Altlasten bis zu welcher Stufe der SALM bearbeitet wurden und welche Maßnahmen zukünftig für diese Flächen durchgeführt werden müssen. Für regionale Aussagen zur Altlastensituation im Freistaat Sachsen werden diese Darstellungen neben dem Erhebungsstand für Regierungsbezirke, die staatlichen Um-

weltfachämter, die Landkreise und kreisfreien Städte in „Materialien zur Altlastensanierung 2000, Altlasten aktuell Nr. 7“ einzeln aufgeführt.

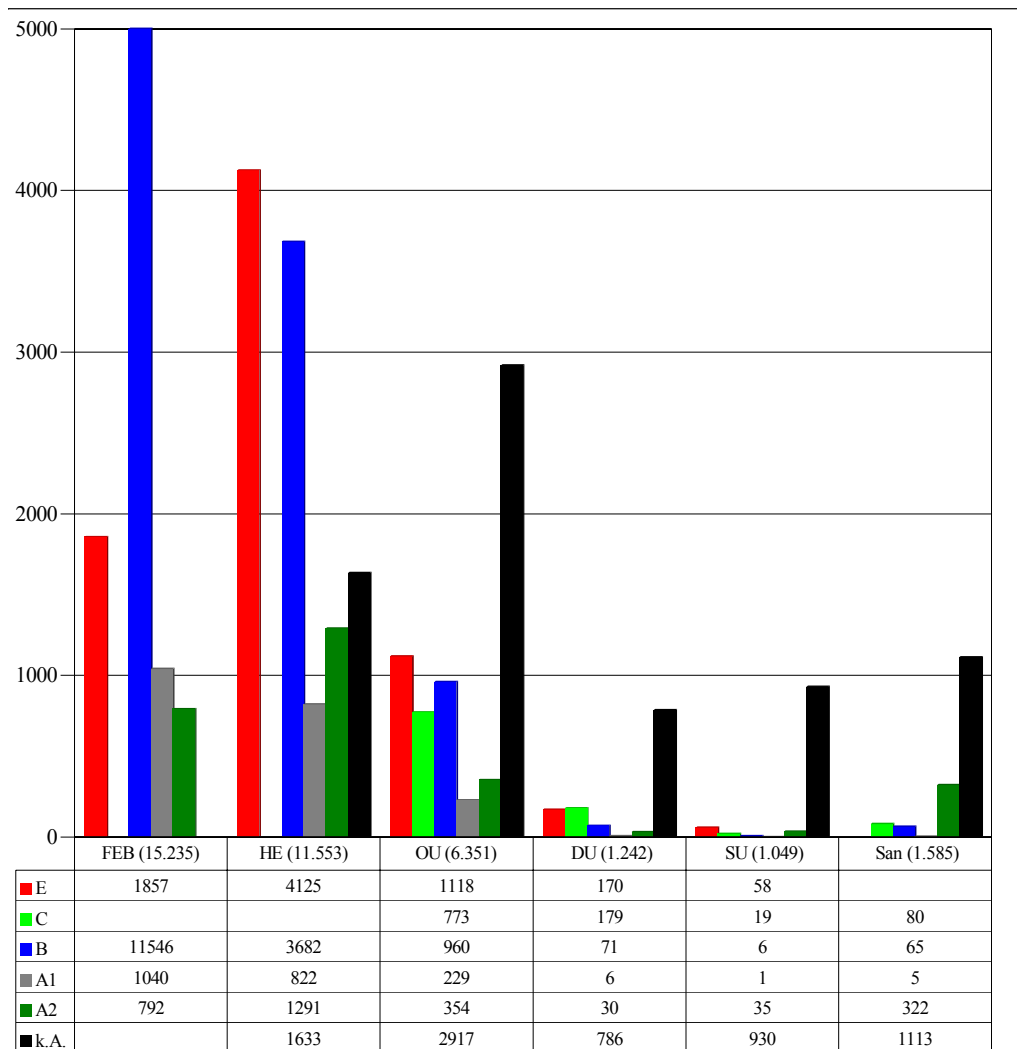


Abbildung 2: Stufenprogramm der Sächsischen Altlastenmethodik (SALM) [20]

1) Bearbeitungsstufen

FEB - Erfassung und formale Erstbewertung

HE - Historische Erkundung

OU - Orientierende Untersuchung

DU - Detailuntersuchung

SU - Sanierungsuntersuchung

San - Sanierung

2) Handlungsbedarf

E - Weiterbearbeitung (Unters.- bzw. Sanierungsbedarf)

C - Überwachung

B - Belassen im Altlastenkataster, vorläufig kein Handlungsbedarf

A1 - Ausscheiden, noch nicht archiviert

A2 - Ausscheiden, bereits archiviert

k.A. - (noch) keine Angabe zum Handlungsbedarf (Gutachten liegt vor)

2.1.3 Bodensanierungsverfahren

Einen Überblick zum Stand der Technik und die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Bodenbehandlungsverfahren geben folgende Ausführungen. Zur Auswahl und Bewertung von Sanierungsverfahren werden folgende Kriterien herangezogen:

- Effektivität (Reinigungsgrad)
- Ökonomie (Kosten, Dauer)
- Umweltverträglichkeit (Reststoffproblematik, Emissionen)
- Eignung und Zweckmäßigkeit (Schadstoffspektren, Ausgangsbedingungen)
- Akzeptanz bei der Bevölkerung
- Energie und Platzbedarf
- Verfügbarkeit der Anlage
- Belästigungen jeglicher Art

Gesetzliche Grundlagen der Bodensanierung

Die im § 5 BBodSchV aufgeführten Regelungen stehen in enger Verbindung mit den Anforderungen an die Sanierung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten die im BBodSchG selbst festgelegt sind. Solche Anforderungen ergeben sich insbesondere aus § 2 Abs. 7 und 8 (Begriffsbestimmungen), § 4 Abs. 3 bis 5 (Pflichten zur Gefahrenabwehr), § 10 Abs. 1 (Sicherheitsleistung zur Aufrechterhaltung der Sicherungs- und Überwachungsmaßnahmen) und § 15 (behördliche Überwachung, Eigenkontrolle). Die Vorschriften des § 5 Abs. 1 bis 5 betreffen die wichtigsten bodenschutzrechtlichen Grundpflichten. Ergänzend werden in § 5 Abs. 6 nähere Regelungen über das Entnehmen und Einbringen von Materialien im Bereich der einzelnen Sanierungsmaßnahme getroffen. Zusammengefasst unter dem Begriff der Sanierung werden im BBodSchG in § 2 Abs. 7:

- Dekontaminationsmaßnahmen
- Sicherungsmaßnahmen
- Maßnahmen zur Beseitigung oder Verminderung schädlicher Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Bodens

Nicht zu den Sanierungsverfahren i. S. d. BBodSchG zählen Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, welche nach § 2 Abs. 8 BBodSchG als „sonstige Maßnahmen, die Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit ver-

hindern oder vermindern, insbesondere Nutzungseinschränkungen“ definiert sind. Im Sondergutachten „Altlasten“ des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen (SRU) wird die Altlastensanierung wie folgt definiert: „Altlastensanierung ist die Durchführung von Maßnahmen, durch die sichergestellt wird, daß von der Altlast nach der Sanierung keine Gefahren für Leben und Gesundheit des Menschen sowie keine Gefährdung für die belebte und unbelebte Umwelt im Zusammenhang mit der vorhandenen oder geplanten Nutzung des Standortes ausgehen“ [21][22].

Altlastensanierungen lassen sich grob in Sicherungs- und Dekontaminationsmaßnahmen einteilen. Während bei den Sicherungsverfahren die Schadstoffe in Boden bleiben und durch Abdichtungen in ihrer Ausbreitung gehindert werden, werden bei Dekontaminationsverfahren die Schadstoffe aus dem Boden entfernt. Die Sicherungsmaßnahmen sind nach Auffassung des Rates gleichberechtigt mit Dekontaminationsverfahren. Eine Einteilung der Bodensanierungsverfahren wird in Abbildung 3 veranschaulicht.

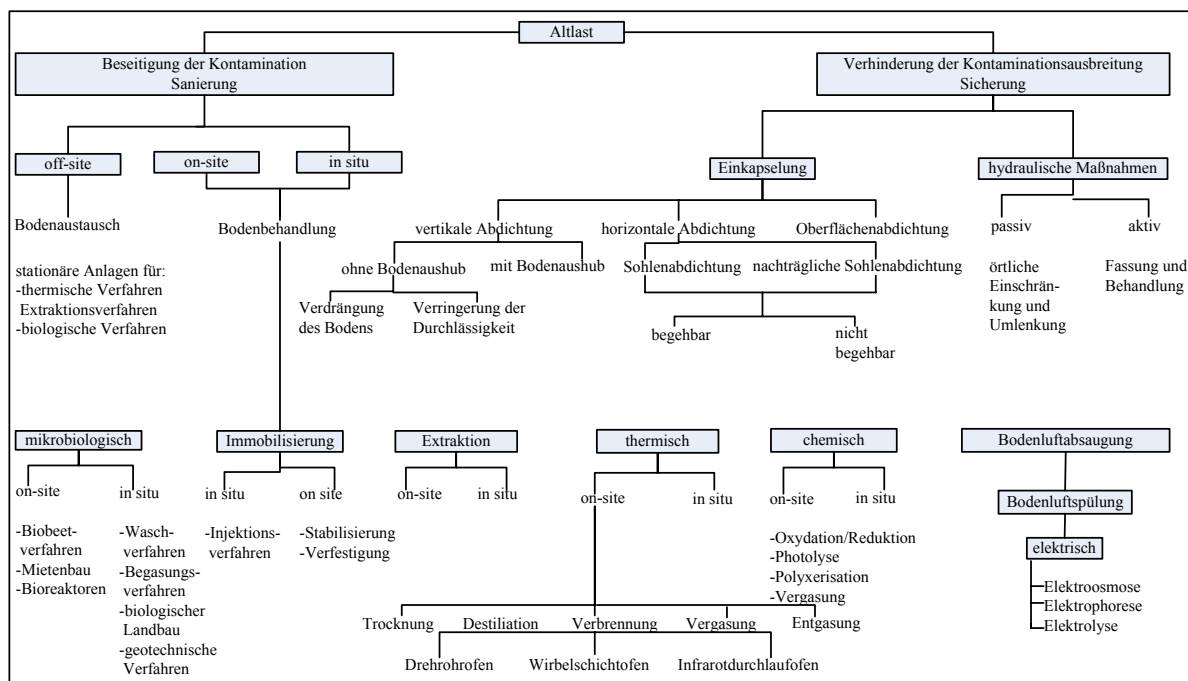


Abbildung 3: Bodensanierungsverfahren (frei nach WILLE [133])

Großtechnisch werden derzeit thermische, biologische und chemisch-physikalische Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien eingesetzt. Aus wirtschaftlichen Gründen werden derzeit Sicherungsmaßnahmen [22] bevorzugt.

Die wichtigsten thermischen Verfahren sind bislang Pyrolyse und Verbrennung. Bei den Verfahren werden die Schadstoffe durch Energiezufuhr in die Gasphase überführt und anschließend mit Sauerstoff bei höheren Temperaturen zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Diese Dekontaminationsmaßnahmen sind speziell für feinkörnige Böden die mit biologisch schwer abbaubaren, organischen Schadstoffen kontaminiert sind, sinnvoll. Aufgrund der erhöhten Prozesstemperaturen sind die eintretenden Veränderungen der Bodeneigenschaften zu berücksichtigen. Die dabei entstehenden umweltrelevanten Schadstoffe im Abgas (z.B. Stick-, Schwefeloxide, Dioxine, Furane) müssen durch aufwendige Rauchgasreinigungstechniken entfernt werden. Der für dieses Sanierungsverfahren notwendige hohe Energieaufwand und die damit verbundenen Kosten sind als Nachteil zu nennen [21].

Das Waschverfahren (chemisch-physikalisches Verfahren) beruht auf dem Prinzip der Überführung der Schadstoffe in eine Flüssigkeit (Lösungsmittel). Bedingt durch die über die Korngröße schwankenden Adsorptionseigenschaften der Böden wird der Schadstoff weitestgehend nur umverteilt. Die Schadstoffe werden von den größeren Partikeln auf die kleineren Partikel übertragen [21][22]. Neben der gereinigten Grobfraction fällt die zu entsorgende oder nachzubehandelnde höher kontaminierte Feinkornfraction an. Die Auswahl der eingesetzten Waschflüssigkeiten sowie die vollständige Entfernung der grenzflächenaktiven Substanzen stellen weitere Einschränkungen des Verfahrens dar.

Ein weiteres Bodensanierungsverfahren ist die biologische Behandlung. Das Bodenmaterial wird bei diesem Verfahren mit geeigneten Mikroorganismen oder Mikroorganismenmischungen die Schadstoffe abbauen können geimpft. Die Einsatzmöglichkeiten biologischer Verfahren werden jedoch durch die Wasserlöslichkeit der Schadstoffe, der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe sowie eine niedrige Abbaugeschwindigkeit der Schadstoffe limitiert [21].

Die Anwendung überkritischer Fluide zur Stofftrennung ist im Vergleich zur Extraktion mit flüssigem Lösungsmittel eine vergleichsweise neue Technik. Obwohl sie in vielen Bereichen schon fest etabliert ist, muss sie für eine breitere Nutzung z.B. im Umweltschutz noch weiter entwickelt werden. So wird die Extraktion z.B. in der Lebensmittelindustrie bei der Entkoffeinierung von Kaffee, Erzeugung von Hopfenextrakt und bei der Herstellung von Speiseölen und Gewürzstoffen, in der Brennstofftechnik bei der Altölraffination, Gewinnung von synthetischen Kraftstoffen aus Ölschiefer und Aufbereitung von Kohleteeren sowie in der analytischen Chemie eingesetzt [23]. Das am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel ist aufgrund sei-

ner moderaten überkritischen Daten hoch verdichtetes Kohlendioxid (CO_2). Desweiteren ist CO_2 nicht brennbar, nicht toxisch, inert und in großen Mengen preisgünstig verfügbar.

Die Abbildung 4 zeigt das Prinzip der Hochdruckextraktion. Das Feststoffmaterial wird in einem Autoklav (1) mit überkritischen Fluid durchströmt, dabei wird der Wert- oder Schadstoff aus der Feststoffmatrix gelöst. Das Lösungsmittel reichert sich gleichzeitig mit dem Wert- oder Schadstoff an. Aus wirtschaftlichen Gründen sollte das Lösungsmittel wieder verwendet werden. In der Regenerationsstufe (4) wird daher ein hoher Trennungsgrad von Wertstoff und Lösungsmittel angestrebt. Die Regeneration kann durch Temperatur-, Druckwechsel oder auf chemischem Wege durchgeführt werden. Das Lösungsmittel muss dann wieder auf den erwünschten Druck (5) und Temperatur (6) gebracht werden.

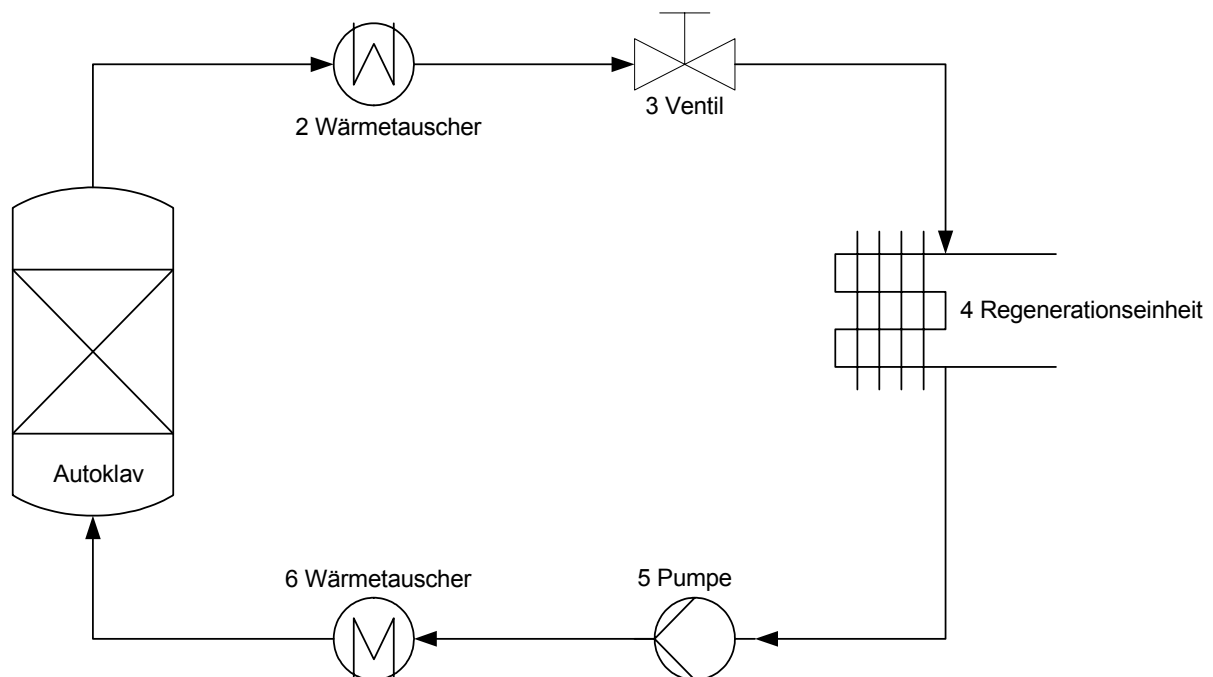


Abbildung 4: Prinzip der Hochdruckextraktion

Als neues Sanierungsverfahren für hauptsächlich schwerflüchtige organische Substanzen aus Böden hat in den letzten 10 Jahren die Extraktion mit überkritischen Fluiden als alternative Maßnahme an Bedeutung gewonnen. Es wurden zahlreiche Versuche zur Schadstoffentfernung aus dem kontaminierten Bodenmaterial mit überkritischen Fluiden (CO_2 , H_2O) durchgeführt [3][4][6][9][11][12]. Es wurden bei den Untersuchungen vor allem PCB (Polychlorierte Biphenyle) und PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) als Leitsubstanzen betrachtet.

Entwicklungstendenzen, Marktanteile und Kostenvergleich

Seit Ende der 80er Jahre hat sich in Deutschland die Branche der Bodenbehandler etabliert, die durch politische Willenserklärungen ermutigt Anlagen zur Bodenbehandlung entwickelt und installiert hat. Wurden 1993 noch Statistiken mit 45 betriebenen Anlagen bei einer Jahreskapazität von 1,15 Mio. t und weiteren 56 in Bau oder Planung befindlichen Objekten in der Literatur veröffentlicht [24], arbeiten zur Zeit in Deutschland 107 Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 5,09 Mio. t. Den Durchsatz und die Auslastung aufgeschlüsselt nach den jeweiligen Verfahren zeigen Tabelle 2. Im Vergleich zu der 1996 umgesetzten Menge von 2,06 Mio. t dekontaminierter Materialien in stationären Anlagen konnte 1999 ein neuer Höchststand von insgesamt 3,35 Mio. t erreicht werden. Die große Masse an gereinigten Materialien suggeriert einen gewaltigen Erfolg für die Bodenbehandlungsbranche. Dabei muss aber das in den letzten Jahren ständig sinkende Preisniveau berücksichtigt werden, welches häufig bis an die Rentabilitätsgrenze oder noch darunter gefallen ist. Diese Entwicklung ist vorwiegend auf das Konkurrieren von Anlagenbetreibern mit Deponien zurückzuführen.

Tabelle 2: Kapazitäten, Auslastung und Verwertungsquoten der stationären Bodenbehandlungsanlagen in Deutschland 1999 [24]

Verfahren	Anlagenkapazität 1999 [t]	Durchsatz 1999 [t]	Auslastung In %	Verwertung 1999 [t]	Verwertungsgrad in %
Biologie	3.133.100	2.279.340	72,7	2.226.400	97,7
Wäsche	1.469.400	826.300	56,2	736.630	89,1
Thermik	168.000	126.000	75,0	95.000	75,4
Immobilisierung	150.000	123.100	82,1	106.600	86,6
Summe/Durchschnitt	4920500	3.354.740	68,2	3.164.630	94,3

Da Deponien bei bautechnischen Maßnahmen nicht an ihre satzungsgemäßigen Annahmepreise gebunden sind, können diese hoch spezialisierte Bodenbehandlungsanlagen leicht unterbieten. Zum Vergleich der einzelnen Bodensanierungsverfahren werden in jedem Falle auch die Kosten als eine wesentliche Einflußgröße zur Verfahrensbeurteilung herangezogen. Dabei ist das Sanierungsziel bestimmend für die Kostenhöhe, d.h.: Welcher Grenzwert muss zum Abschluss einer Sanierung erreicht werden? Wie sauber ist sauber? Da Deponiebetreiber derzeit versuchen große Bodenmengen zu deponieren und dabei durch die bestehenden Gesetze gegenüber den Sanierungszentren unterstützt werden, herrschen gegenwärtig Tiefstpreise. Mit Verschärfung der geplanten Forderungen, in denen der Organikanteil im Deponiegut mit

berücksichtigt werden soll, ist mit einem exponentiellen Kostenanstieg zu rechnen. Die Sanierungskosten sind dabei nicht allein durch Art und Umfang der Sanierungsmaßnahme selbst bestimmt, sondern auch durch Vorbereitungskosten, Nebenkosten und Folgekosten. Die Kosten, welche bei der Durchführung der Sanierungsmaßnahme anfallen und dieser direkt zugeordnet werden können, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Kostenspannen der verschiedenen Verfahren [25]

On-site-Behandlung	Kosten
Thermische Behandlung	
- Ausdampfen $T < 300^{\circ}\text{C}$	50 - 130 € / t
- Ausglühen $T = 500\text{-}1500^{\circ}\text{C}$	120 - 800 € / t
Extraktion	50 - 170 € / t
Chemische Behandlung	10 - 100 € / t
Mikrobiologische Behandlung	25 - 80 € / t
In-situ-Behandlung	Kosten
Thermische Behandlung	150 - 500 € / t
Chemische Behandlung	130 - 180 € / t
Mikrobiologische Behandlung	50 - 100 € / t

Grundsätzlich zeigt sich ein Kostenvorteil bei technologisch einfacheren in-situ-Maßnahmen (mikrobiologische Behandlung), hingegen weisen technisch bzw. apparativ aufwendige Dekontaminationsverfahren mit hohen Reinigungsleistungen die höchsten Kosten der Sanierungstechnologien auf (thermische bzw. extraktive Bodenbehandlung). Die aufgeführten Technologien und Techniken zur Bodensanierung zeigen deutliche Stärken und Schwächen hinsichtlich einzelner Untersuchungskriterien. Eine generell für jeden Sanierungsfall anwendbare Sanierungstechnologie, unabhängig von den örtlichen Bedingungen, gibt es demnach derzeit nicht. Die einzelnen Technologien weisen stoff- oder bodenspezifisch zum Teil erhebliche Anwendungsbegrenzungen auf. Der derzeitige Wissens- und Entwicklungsstand, sowie der Kostendruck auf die Sanierungspreise und die teilweise unklaren Gesetzesvorlagen begrenzen den großtechnischen Einsatz erfolgversprechender, innovativer Technologien (z.B. Extraktionsverfahren). Bei den Dekontaminationsverfahren sind Verbrennungs-, Pyrolyseverfahren, Bodenwaschverfahren und mikrobielle Behandlung in Mieten entsprechend technisch ausgereift. Bei Extraktionsverfahren, der mikrobiellen Behandlung in-situ oder in Bioreaktoren, der physikalischen Bodenbehandlung (in-situ und ex-situ) sowie den elektrokinetischen Verfahren liegen zwar erfolgreiche Sanierungsanwendungen vor, diese jedoch lediglich in

Einzelfällen oder im Labormaßstab. In der Vergangenheit wurden durch technische Weiterentwicklung Prozesswasserkreisläufe geschlossen, energetische Wirkungsgrade erhöht und Abfallmengen zugunsten verwertbarer Produkte z.B. Schadstoff-Reinkonzentrate oder Stoffe mit Baumaterial-Qualität reduziert. Bei der derzeitigen Entwicklung von Bodenbehandlungsanlagen werden schwerpunktmäßig verschiedene Ziele verfolgt. Zum einen wird versucht die Effektivität der Bodenreinigung zu steigern, zum anderen sollen Reststoffmengen und Betriebskosten gesenkt werden. Weiterhin wird untersucht inwieweit mittels Verfahrenskombinationen die Reinigungsleistungen erhöht werden können, ohne daß sich die höheren Betriebs- und Investitionskosten limitierend auf die Anwendungen auswirken. Wurde 1990 [26] noch vom Trend zur Errichtung von Bodensanierungszentren berichtet, orientiert sich die Entwicklung in den letzten Jahren an mobilen, kleineren Anlagen. Diesen wird aufgrund des relativ einfachen Genehmigungsrechtes und der besseren Anpassungsfähigkeit am Markt eine bessere Zukunft zugesichert. Inwieweit sich Bodenbehandlungszentren als zentrale Großanlagen mit mehreren Technologiesträngen am Markt durchsetzen werden, ist zur Zeit noch offen. Unter den einzelnen Sanierungstechniken wird sich in Zukunft weiterhin die mikrobielle Behandlung von Böden in Mieten behaupten, da diese Sanierungstechnologie erhebliche Kostenvorteile gegenüber den anderen Verfahren aufweist und durch Weiterentwicklung in der Biotechnologie ein noch größeres Schadstoffspektrum bearbeiten kann. Die thermischen Sanierungsverfahren werden auch künftig nicht an Bedeutung verlieren, da in vielen Fällen zu deren Reinigungsleistung keine gleichwertigen Alternativen zur Verfügung stehen. Mit den Verfahren der Bodenwäsche und der Lösungsmittlextraktion stehen Sanierungstechnologien zur Verfügung, die nahezu für alle Schadstoffgruppen geeignet sind. In Kombination mit den thermischen und biologischen Sanierungstechniken, besonders zur Reinigung fein und feinsten Kornklassen, stellen diese eine wirtschaftliche Alternative zu den etablierten Methoden dar. Die Extraktion mit überkritischen Fluiden zur Sanierung von vorwiegend organisch kontaminierten Böden stellt dabei eine durchaus nennenswerte Technologie dar. Diese kann sich bei großtechnischer Reife zu einer Konkurrenz zu den thermischen Verfahren entwickeln oder sich als Ergänzung zu einer konventionellen Extraktion mit flüssigen Lösungsmitteln, mikrobiologischen Verfahren in Mieten und thermischen Sanierungstechniken behaupten.

2.1.4 Boden-Schadstoff-Systeme

Zur Charakterisierung eines kontaminierten Bodenmaterials gehört eine Bestimmung der Verteilung der Kontamination. Dabei werden nach [27] grundsätzlich vier Möglichkeiten unterschieden:

- als Schicht am Rand
- als Schadstoffpartikel
- in den Poren adsorbiert
- im Inneren gelöst

Für die Verteilung von Stoffen zwischen der Feststoffsubstanz des Bodens und der wässrigen Phase sowie der Gasphase spielen die Sorptionsprozesse eine entscheidende Rolle [29]. Adsorption führt zu einer Immobilisierung eingetragener Schadstoffe und bildet somit die Grundlage für die Filter- und Puffereigenschaften der Böden. Unpolare organische Schadstoffe sorbieren vor allem an der organischen Substanz, d. h. die Sorptionskapazität eines Bodens hängt in erster Linie von dessen Humusgehalt ab [30]. Nach Sparks [28] können Böden als Ionentauscher betrachtet werden. Es sind positive und negative Partialladungen vorhanden, die entweder permanent oder temporär vorliegen. Somit können bei Anwesenheit von Wasser entsprechende Gegenionen selektiv oder unselektiv sorbiert oder desorbiert werden. Die Bindungsfähigkeit von Böden zu organischen Komponenten, Kationen und Anionen kann durch Adsorptionsisothermen nach Henry, Freundlich oder Langmuir mathematisch beschrieben werden. Wobei die Freundlich-Isotherme die Literatur dominiert [31][32][33]. Die Bindungsstärke der Adsorption ist sowohl von der Zusammensetzung des Bodens, als auch vom Redoxpotential, dem pH-Wert und der Art der adsorbierten Komponente abhängig. Die Betrachtung der Sorption durch Isothermen ist formal nur zulässig, wenn Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Im Rahmen von kinetischen Betrachtungen der Sorption/Desorption müssen die einzelnen Stofftransportprozesse, die den Stoffaustausch induzieren, berücksichtigt werden. Es werden sechs Transportvorgänge unterschieden:

- Transport in der Bodenlösung,
- Transport durch einen Flüssigkeitsfilm im Grenzbereich Fest/Flüssig,
- Transport in Lösung-gefüllte Makroporen,
- Diffusion des Sorbats zur Oberfläche der Festkörpers,
- Diffusion des Sorbats in einer Mikropore und
- Diffusion im Festkörper

Diese Transportprozesse verlaufen je nach Bodenzusammensetzung und Art der auszutauschenden Komponente mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab.

PAK bestehen aus mindestens zwei kondensierten Benzolringen. Es existieren mehr als 100 bekannte PAK Verbindungen. 16 PAK Verbindungen werden bei der amerikanischen Umweltbehörde EPA als umweltrelevante Schadstoffe geführt. Die deutsche Trinkwasserverordnung (TVO) schreibt die Überwachung von 6 PAK vor. In der Literatur existieren widersprüchliche Aussagen zur Bindung organischer Schadstoffe in Böden. In [29][30][34] wird davon ausgegangen, daß die Bindung der hydrophoben PAK fast ausschließlich an Huminstoffen, der organischen Substanz des Bodens erfolgt. Huminstoffmoleküle bestehen aus zahlreichen aromatischen und aliphatischen Verbindungen mit unterschiedlichen Brücken und funktionellen Gruppen. Die Bindungsstärke nimmt dabei mit der Anzahl der Benzolringe im PAK Molekül zu.

Die quantitative Beschreibung des Adsorptionsverhaltens eines Stoffes kann mit Hilfe von Sorptionsmodellen erfolgen. Besteht zwischen dem betrachteten Stoff in der Bodenlösung c_f und der am Boden sorbierten Stoffkonzentration q eine lineare Beziehung, lässt sich die Sorptionsisotherme mit dem Verteilungskoeffizient K_{De} beschreiben:

$$q = K_{De} \cdot c_f \quad \text{Gleichung 1}$$

Häufig nimmt die Schadstoffsorption jedoch mit zunehmender Beladung q ab, so daß eine nichtlineare Funktion zugrunde gelegt werden muss. Für die Sorption organischer Schadstoffe wird dann in der Regel die Freundlich-Isotherme verwendet [30][31].

$$q = K_f \cdot c_f^{1/n} \quad \text{Gleichung 2}$$

K_f ist der Freundlich Koeffizient und n eine Konstante. Für $n=1$ ist $K_f=K_{De}$. Der K_f Wert hängt in erster Linie von der Temperatur, dem Druck sowie der Art der Schadstoffe und den unterschiedlichen Bodenarten ab. Je größer der K_f Wert eines Stoffes ist, desto mehr Moleküle werden adsorbiert und desto weniger Moleküle befinden sich in der Bodenlösung [30]. Eine ebenfalls häufig verwendete, zweiparametrische Gleichung ist die Langmuir-Isotherme (Gleichung 3).

$$q = \frac{c_f}{a - b \cdot c_f} \quad \text{Gleichung 3}$$

a und b sind Parameter und hängen von Temperatur und Druck ab. Unter der Annahme, daß organische Schadstoffe vorrangig an die organische Substanz im Boden adsorbiert werden, kann K_f auf den Gehalt an organischem Kohlenwasserstoff C_{org} normiert werden.

$$K_{oc} = \frac{K_f}{C_{org}} \quad \text{Gleichung 4}$$

K_{oc} ist der Adsorptionskoeffizient bezogen auf die organische Substanz. Allgemein besitzen die PAK hohe K_{oc} Werte (siehe Anhang). Die K_{oc} Werte nehmen mit zunehmender Ringzahl zu. Die Mobilität von PAK in Böden wird als schwach angenommen [31].

Findet diese Anlagerung aufgrund von Van-der-Waals Kräften, Dipol-Dipol Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen statt, ist der Vorgang leicht exotherm und reversibel. Diesen Vorgang nennt man Physisorption. Geht das Adsorbat mit dem Adsorbens chemische Bindungen ein, spricht man von Chemisorption [35]. Je nach System muss also entschieden werden, ob die Chemisorption mit in Betracht gezogen wird oder nicht. Bei künstlich kontaminierten Böden ist die Chemisorption relativ unwahrscheinlich. Bei real kontaminierten Böden die schon einige Jahrzehnte gealtert sind, ist jedoch Chemisorption sehr wahrscheinlich [44]. Die meisten experimentellen Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Schadstoffen und Böden wurden an künstlich kontaminierten Bodenmaterial bzw. künstlichen Modellsystemen durchgeführt. So wurden vor allem Werte für bestimmte Reinstoffsysteme ermittelt. Für die Übertragung auf die realen Verhältnisse können die in der Literatur beschriebenen Versuche größtenteils nur Anhaltspunkte liefern. Neben den Bindungskräften kommt es außerdem auf die zur Verfügung stehende Oberfläche an. Diese Partikelporosität wird in Mikroporen ($d_p < 2 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$) und Makroporen ($d_p > 50 \text{ nm}$) unterteilt. Bamberger [35] benutzt als Maß für den Umfang der Adsorption die auf die Oberfläche des Adsorbens bezogene Stoffmenge:

$$\Gamma = \frac{N_{ads}}{A_s} \quad N_{ads} = \text{adsorbierte Stoffmenge} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$A_s = \text{Oberfläche des Adsorbens}$$

Da bei den mikroporösen Adsorbentien die Porenabmessungen im Bereich der Molekülgrößen liegen, ist eine Oberfläche nicht mehr klar zu definieren. Deswegen wird hier als Bezugsgröße die Masse des Adsorbens verwendet und nach Gleichung 6 ergibt sich die Beladung des Feststoffes:

$$q = \frac{M_{ads}}{M_s} \quad M_s = \text{Masse des Adsorbens} \quad \text{Gleichung 6}$$

Bei Messungen im Bereich hoher Dichten des Adsorptivs muß, unabhängig davon ob es sich um ein komprimiertes Gas oder eine Flüssigkeit handelt, immer beachtet werden, daß mit den bekannten volumetrischen und gravimetrischen Verfahren nie die insgesamt adsorbierte

Stoffmenge oder Masse bestimmt werden kann, sondern nur der Grenzflächenüberschuss N^G oder M^G . In überkritischen Fluiden ist keine genaue Grenze zwischen den Phasen des Adsorptivs und des Adsorbats mehr festzustellen. Vielmehr wird die Adsorption als eine durch das Fluid verursachte Verdichtung zum Feststoff hin vorgestellt. Nach [35] gibt es nur für den nahekritischen Bereich bis zur kritischen Isochore verifizierte Modelle zur Zustandsbeschreibung. Bamberger [35] zitiert nach Blümel [36]:

$$\Gamma^G = \Gamma_{0,v}^G \cdot \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|^{-(v-\beta)} \quad \text{für } T \rightarrow T_C, T > T_C, \rho = \rho_C \quad \text{Gleichung 7}$$

mit: $\Gamma_{0,v}^G$ = kritische Amplitude des Grenzflächenüberschusses bezogen auf die kritische Isochore:

$$\Gamma^G = \Gamma_{0,T}^G \cdot \left| \frac{\rho - \rho_C}{\rho_C} \right|^{-(v/\beta-1)} \quad \text{für } \rho \rightarrow \rho_C, T = T_C \quad \text{Gleichung 8}$$

mit: $\Gamma_{0,T}^G$ = kritische Amplitude des Grenzflächenüberschusses bezogen auf die kritische Isotherme. Bamberger [35] setzt die Proportionalität der Korrelationslänge entlang der kritischen Isotherme ein und erhält ein Modell, das wahrscheinlich auch für die Beschreibung des nahekritischen Bereiches gültig ist. Einschränkend muss hinzugefügt werden, daß die oben wiedergegebenen Ansätze im Prinzip nur für eine unendlich ausgedehnte Fluidphase Gültigkeit besitzen. In porösen Systemen wird es zu einer Überlagerung der von benachbarten Wänden ausgehenden Störungen kommen, die gepaart mit dem beschränkten Adsorptionsraum zu mehr oder weniger großen Abweichungen von den vorhergesagten Gesetzmäßigkeiten führen. Versuche von Blümel [36] und Findenegg [37] bestätigen die Modelle im kritischen Bereich. Lewandowski [38] kam dagegen zu widersprüchlichen Ergebnissen. Da im überkritischen Zustandsbereich keine klare Trennung zwischen Adsorbat und Adsorptiv gezogen werden kann, ist eine Festlegung der insgesamt adsorbierten Masse kaum mehr möglich. Es ist sinnvoller, nicht wie die klassischen Modellvorstellungen von der insgesamt adsorbierten Masse auszugehen, sondern als Zielgröße den Grenzflächenüberschuß zu betrachten. Von verschiedenen Autoren wurden deshalb Korrelationen zur direkten Berechnung des Grenzflächenüberschusses entwickelt, die sich in ihrem theoretischen Fundament unterscheiden, aber eine ähnliche Form besitzen. Specovius und Findenegg [40] leiten, ausgehend von der Annahme, daß der Grenzflächenüberschuß durch eine unendliche geometrische Reihenentwicklung in der Dichte beschrieben werden kann [40], folgenden Zusammenhang her:

$$\Gamma^G = \frac{K_1 \cdot \rho_{gas}}{1 + K_2 \cdot \rho_{gas}} \quad \text{Gleichung 9}$$

K_1 und K_2 sind hier temperaturabhängige Konstanten, die für jede Isotherme neu angepasst werden müssen. Da die Gleichung nur bis zu Dichten von ungefähr $1/K_2$ Gültigkeit besitzt und nicht in der Lage ist, das Maximum im Grenzflächenüberschuß zu beschreiben, wird sie von Specovius und Findenegg [39] empirisch um einen quadratischen Term erweitert:

$$\Gamma^G = \frac{K_3 \cdot \rho_{gas} + K_4 \cdot \rho_{gas}^2}{1 + K_5 \cdot \rho_{gas}} \quad \text{wobei: } K_3, K_4, K_5 = \text{Konstanten} \quad \text{Gleichung 10}$$

Wie ein Vergleich mit ihren Messungen zur Adsorption von Argon an Graphitruß zeigt, lässt sich damit zwar das Maximum nachvollziehen, die Konstanten müssen aber nach wie vor für jede Isotherme neu angepasst werden. Zudem wird bei sehr hohen Dichten eine negative Adsorption vorhergesagt [41]. Es gibt ähnliche Formulierungen, die einer erweiterten Langmuir-Gleichung entsprechen. Hartig und Weingart [42] gelangen auf thermodynamischem Weg zu einer Gleichung für den Grenzflächenüberschuß im überkritischen Zustandsbereich. Sie gehen dabei vom Adsorbat als einer klar abgegrenzten Phase mit einem druckunabhängigen molaren Volumen aus, was sicherlich nicht der Realität entspricht. Der erhaltene Zusammenhang:

$$\Gamma^G = \Gamma_M \cdot \frac{f_{gas}}{f_{gas} + (K_H(T)/\Gamma^\ominus) \cdot \exp(P \cdot \bar{v}_{ads}/(RT))} \quad \text{Gleichung 11}$$

ist aber in der Lage, zahlreiche Messungen korrekt wiederzugeben. Belegt sind die Systeme Methan/Aktivkohle, Kohlendioxid/Aktivkohle, Ethan/Aktivkohle, Methan/Zeolith 5A und Stickstoff/Zeolith 5A [41][42][43]. Die drei Konstanten der Gleichung (Stoffmenge pro Flächeneinheit bei monomolekularer Bedeckung Γ_M , Henry Konstante der Adsorption $K_H(T)$ und partielles molares Volumen des Adsorbates \bar{v}_{ads}) werden dabei als reine Fitparameter betrachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante liefert allerdings plausible Adsorptionswärmen.

Schwarzenbach et. al. [44] beschreibt ausführlich die Modellierung von Stoffgleichgewichten im unterkritischen Bereich. Kern der Arbeit bilden Aussagen zur Mobilität von umweltrelevanten Schadstoffen in der Bodenmatrix bei Normaltemperaturen. Es werden die Langmuir-Isotherme und die Freundlich-Isotherme, beschrieben durch Gleichung 12, vorgestellt. Es wird außerdem ausführlich beschrieben, wie die Isothermen modelliert und an vorhandene Versuchsergebnisse angepasst werden.

$$C_s = K_F \cdot C_f^n \quad \text{Gleichung 12}$$

Da für Kohlenwasserstoffe in Böden mit organischen Bestandteilen ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration im Wasser und der Konzentration am Feststoff besteht, kann nach Schwarzenbach et al. [44] die vereinfachte Freundlich-Gleichung mit dem Exponenten $n=1$ verwendet werden. Die Adsorptionseigenschaften, besonders von Phenanthren und Naphthalin, wurden bei Temperaturen von 20 bis 25 °C untersucht. Dabei wurden Werte für die Freundlich-Konstanten ermittelt, die einen Anhaltspunkt für die Größenordnung der Konstante in Gleichung 12 liefern. Seok-Oh und Schlautman [45][46] haben die Adsorptionseigenschaften von Phenanthren und Naphthalin an verschiedenen Böden untersucht und verschiedene Adsorptionsparameter tabelliert. Diese wurden für eine modifizierte Freundlich-Isotherme ermittelt.

Tabelle 4: Freundlich-Parameter für Sorption von Phenanthren und Naphthalin an unterschiedlichen Böden [47]

Boden	K'_F Naphthalin	n Naphthalin	K'_F Phenanthren	n Phenanthren
Zook Erde	318	0,72	332	0,58
Zook Grobschlamm	334	0,71	341	0,56
Zook Feinschlamm	756	0,72	632	0,49
Zook Ton	651	0,80	683	0,61
Sparta Erde	339	0,84	388	0,66
Sparta Grobschlamm	1381	0,80	1504	0,72
Sparta Feinschlamm	2407	0,78	1872	0,61
Sparta Ton	2285	0,88	2358	0,73

Da es nur bedingt möglich ist, die im unterkritischen Bereich erhaltenen Freundlich-Parameter für die Modellierung im überkritischen Bereich zu verwenden und Desorptionsparameter für den überkritischen Bereich noch nicht in ausreichender Anzahl ermittelt wurden, können die in Tabelle 4 dargestellten Werte nur als Anhaltspunkte betrachtet werden. Sie können als Startwerte für einen Iterationsprozess dienen. Eine Ermittlung realer Desorptionsparameter kann nur durch Korrelation mit Messergebnissen erfolgen.

2.2 Überkritische Fluide

2.2.1 Historische Entwicklung

Bereits 1860 begann der englische Chemiker und Mediziner THOMAS ANDREWS (1813-1885) seine grundlegenden Untersuchungen zur Kompressibilität von Gasen. Dabei waren für ihn insbesondere die Phasenübergänge zwischen flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand von Interesse. Im Zuge seiner Untersuchungen über Kohlendioxid entdeckte er 1863, daß die Trennlinie zwischen Flüssigkeit und Gas bei 31°C und erhöhtem Druck verschwindet. Weitere systematische Untersuchungen ergaben, daß ein Gas bei Temperaturen oberhalb eines bestimmten Punktes nicht mehr durch eine einfache Druckerhöhung verflüssigt werden kann. Dieser Punkt wurde von ANDREWS 1866 als der *kritische Punkt* definiert. Noch im gleichen Jahr stellte er die These auf, daß die Gase Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff, welche bislang als permanent bzw. unkondensierbar (*incoercibel*) gegolten hatten, ebenfalls verfestigt und verflüssigt werden können. Ihre Fortsetzung fanden die Untersuchungen zum Verhalten von Substanzen am kritischen Punkt bei dem Engländer JAMES B. HANNAY (1855-1931). Dieser gelangte zu einer Vorstellung über die Bedeutung des kritischen Verhaltens und führte zusammen mit J. HOGARTH erstmals Untersuchungen bezüglich der Lösungseigenschaften überkritischer Fluide durch. Dabei ermittelten die beiden Wissenschaftler für anorganische Salze in überkritischem Ethanol eine höhere Konzentration als es dem bloßen Dampfdruck der Salze entsprach. Bereits wenige Jahre später war JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS (1837-1923) in der Lage die kritischen Phänomene theoretisch zu erklären. In seiner 1873 erschienenen Dissertation „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ veröffentlichte er die nach ihm benannten Gleichungen, in welchen er die Abweichung realer Gase vom idealen Verhalten durch den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte begründet. Weiterentwickelt wurde diese Vorstellung im Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches die Wirkung der Molekularkräfte in Fluiden genauer beschreibt. VAN DER WAALS' Theorie war von grundlegender Bedeutung für weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet der Phasengleichgewichtsthermodynamik - so etwa zur Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums durch JAMES DEWAR und HEIKE KAMMERLINGH ONNES. Allerdings fanden überkritischen Fluide desweiteren bis in die vierziger Jahre keine praktische Anwendung, sondern erlangten erst nach der Verbesserung der Hochdrucktechnik erneute Bedeutung. Ab diesem Zeitpunkt erfolgten vermehrt Untersuchungen zu den hervorragenden Lösungs- und

Transporteigenschaften der überkritischen Fluide, aus welchen sich auch die beiden heute wichtigen Anwendungsgebiete dieser Stoffe erklären. Einen guten Überblick der weiteren Entwicklung und Anwendungsgebiete geben Stahl et al. [48], Drescher [49] und Lürken [50].

Tabelle 5: Extraktion mit verdichteten Gasen [48][49][50][51]

Lebens– und Genussmittelindustrie
<ul style="list-style-type: none"> - Entkoffeinierung von Rohkaffee / Tee - Gewinnung von Gewürzextrakten - Gewinnung von Hopfenextrakten - Gewinnung von Antioxidantien - Entnikotinisierung von Tabak
Pharmazeutische Industrie
<ul style="list-style-type: none"> - Gewinnung von Alkaloiden aus Pflanzen - Entfernung von Pestiziden aus pflanzlichem Material - Gewinnung von α-Bisabolol aus Kamillenblüten - Reinigung von Vitaminprodukten
Kosmetische Industrie
<ul style="list-style-type: none"> - Gewinnung von α-Olefinen aus Lebertran - Gewinnung von Parfümrohstoffen aus Pflanzen
Petro-chemische Industrie
<ul style="list-style-type: none"> - Entfernung von Teer aus Erdöl - Gewinnung von Farbstoffen - Gewinnung von Fettsäuremethylestern aus Fischöl - Regenerierung von Katalysatoren
Natur- und Ingenieurwissenschaften
<ul style="list-style-type: none"> - Bodensanierung - Analytik

2.2.2 Grundlagen überkritischer Fluide

Wasser, das wichtigste Lösungsmittel in der Natur besitzt überraschende Eigenschaften im nahe- und überkritischen Zustand. Im Folgenden soll das chemisch-physikalische Verhalten des überkritischen Wassers näher beschrieben werden. Dazu werden die verschiedenen thermodynamischen Stoffgrößen des Wassers, die den Extraktionsprozess entscheidend beeinflussen, bei verschiedenen Zuständen (Temperatur, Druck) betrachtet. Die Diffusionskoeffizienten der ausgewählten Leitsubstanzen (Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan) im Wasser werden unter Anwendung empirischer Korrelationen berechnet. Anschließend wird mit Hilfe der PENG ROBINSON Zustandsgleichung eine Löslichkeitsberechnung für die genannten Substanzen im unter- und nahekritischen Bereich des Wassers durchgeführt.

Wird Wasser in einem geschlossenen Gefäß, einem so genannten Autoklav erhitzt, stellt sich gemäß der Dampfdruckkurve über der flüssigen Phase ein definierter Druck ein. Bei Erreichen der kritischen Temperatur ($T_{kr}=374\text{ °C}$ bei dem Druck $P_{kr}=22,064\text{ MPa}$ und der Dichte $\rho_{kr}=322\text{ kg/m}^3$ [8]) haben sich die flüssige und die gasförmige Phase so weit in ihren Eigenschaften angeglichen, daß nur noch eine Phase existiert (siehe Abbildung 5).

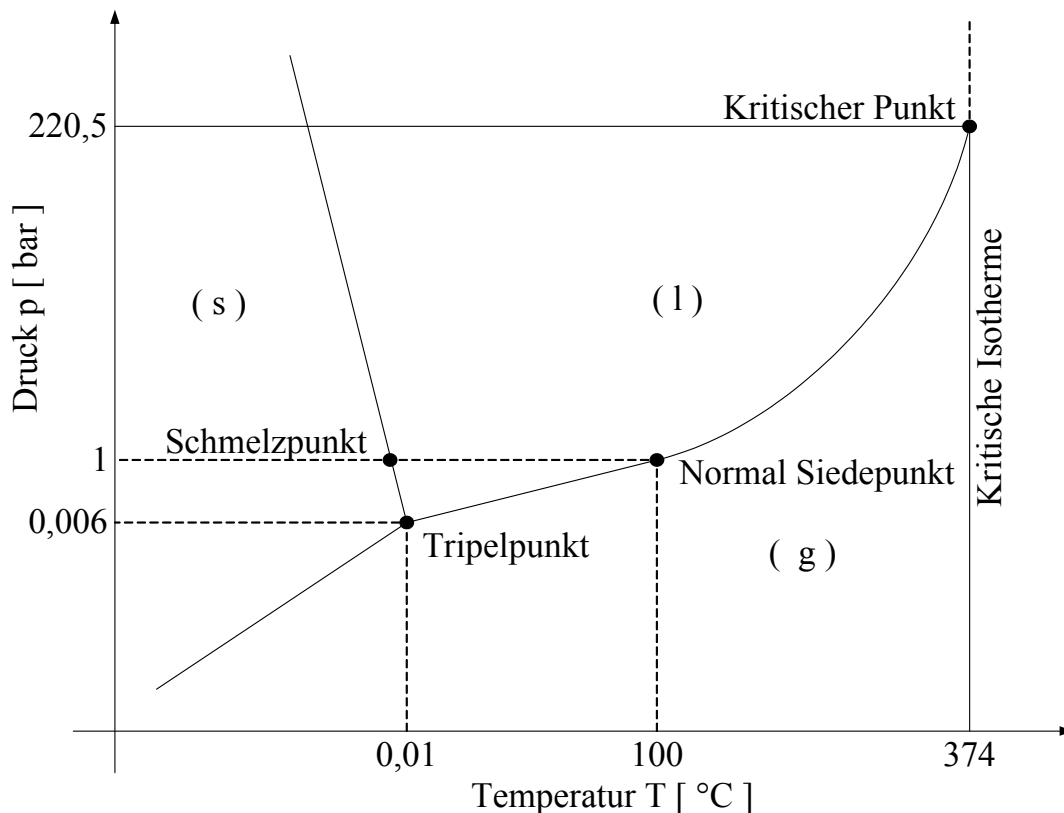


Abbildung 5: Zustandsdiagramm von Wasser in schematischer Darstellung

Besitzt das Wasser eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur und einen Druck oberhalb des kritischen Druckes handelt es sich definitionsgemäß um so genanntes überkritisches Wasser. Die Eigenschaften des Wassers sind oberhalb seines kritischen Punktes deutlich anders und hängen stark von Druck und Temperatur ab. Das überkritische Wasser hat eine Dichte und damit eine Beladungsfähigkeit die mit der vom flüssigen Wasser vergleichbar ist. Abbildung 6 zeigt die Änderung der Dichte bei 1, 150, 200 und 240 bar in Abhängigkeit von der Temperatur [52]. Über den gesamten Druckbereich fällt die Dichte mit zunehmender Temperatur ab. Die Dichte von Wasser im Bereich 240 bar und 373 °C ist vergleichbar mit der Dichte von flüssigem Wasser. Während zum Beispiel die Dichte bei 200 bar und 380 °C den Wert von ca. 40 kg/m³ hat, beträgt dieser Wert bei derselben Temperatur und 240 bar 380 kg/m³. In Abbildung 6 ist zu erkennen, daß durch eine geringe Variation der Temperatur die Dichte ρ über einen weiten Bereich verändert werden kann.

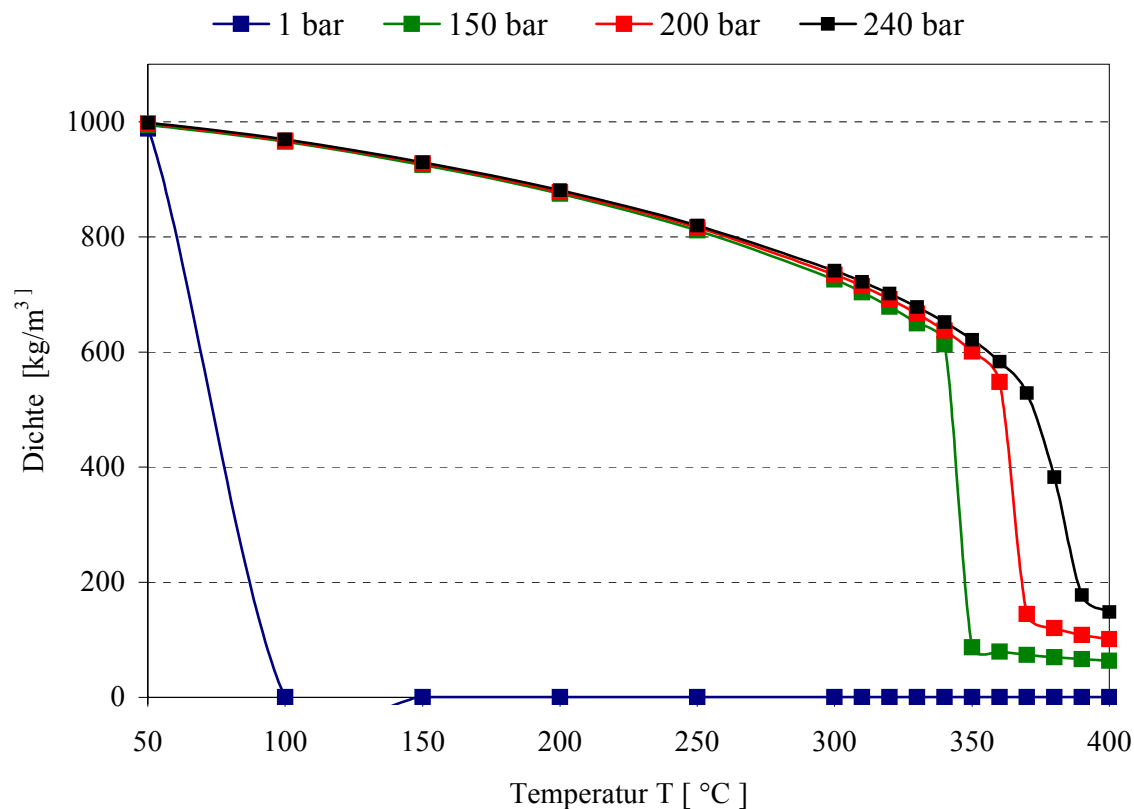


Abbildung 6: Dichte – Temperatur Diagramm des Wassers bei unterschiedlichen Drücken [52]

Eine andere physikalische Größe, die das Lösevermögen von Fluiden beschreibt, ist die statische Dielektrizitätskonstante ϵ . Die meisten organischen Substanzen sind unpolar. Das kommt der Extraktion einer Vielzahl an Stoffen mit Wasser bei normalen Bedingungen (25 °C, 1 bar) entgegen. Dabei besitzt das Wasser eine Dielektrizitätskonstante von 80 (Abbildung 7). Mit steigender Temperatur und steigendem Druck wird die Dielektrizitätskonstante immer kleiner.

Im nahe- und überkritischen Zustand des Wassers beträgt diese ca. 17 bis 3, somit werden die elektrostatischen Wechselwirkung zum größten Teil aufgebrochen, dabei behält das Wasser seine Polarität [11].

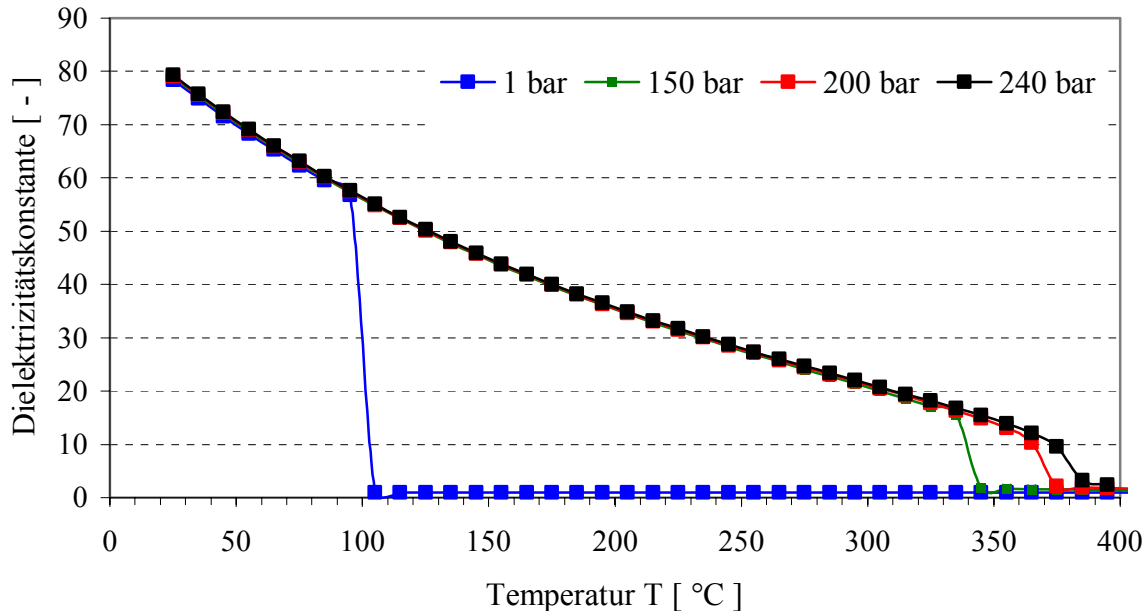


Abbildung 7: Statische Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck[83]

Während die Dichte und die statische Dielektrizitätskonstante für das Lösungsverhalten von Organika in überkritischem Wassers maßgebend sind, bestimmen die dynamische Viskosität und der Diffusionskoeffizient die Transporteigenschaften des Fluides [23].

Werte der dynamischen Viskosität von Wassers im gas-, flüssig-, nahe- und überkritischen Zustand sind in Abbildung 8 gegeben [52]. Anhand der Abbildung 8 ist zu erkennen, daß die Werte der dynamischen Viskosität im nahe- und überkritischen Zustand ähnlich den Werten im Gaszustand sind und sich einander nähern. Somit verbessern sich die Transporteigenschaften des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken, was zu einem verbesserten Stofftransport in und aus porösen Feststoffmaterialien führt.

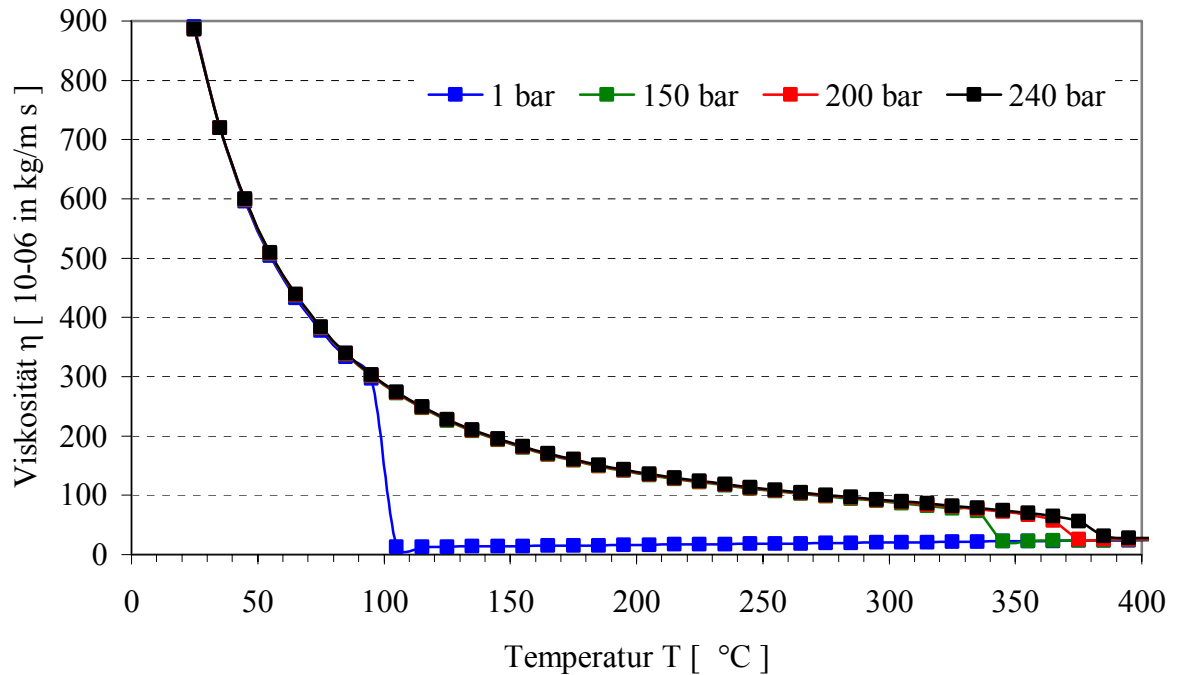


Abbildung 8: Dynamische Viskosität des Wassers bei unterschiedlichen Drücken in Abhängigkeit von der Temperatur [83]

Anhand unterschiedlicher Korrelationen aus der Literatur werden Berechnungen der Diffusionskoeffizienten für die Leitsubstanzen Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan im Wasser bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 240 bar durchgeführt. Die einzige theoretisch abgeleitete Gleichung ist die Stokes-Einstein Gleichung [53]. Der binäre Diffusionskoeffizient hängt von der Temperatur, der dynamischen Viskosität des Fluides und von der Größe der diffundierenden Moleküle r_m ab. k_b ist die Boltzmannkonstante.

$$D_{12} = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_w \cdot r_m} \quad \text{Gleichung 13}$$

Allgemeine Ansätze zur Berechnung von binären Diffusionskoeffizienten in überkritischen Fluiden basierend auf dem Lennard-Jones-Modell sind in den Arbeiten von Chao-Hong He [54], Liou et al. [55] und Eaton & Akgerman [56] zu finden. Es gibt in der Literatur inzwischen zahlreiche empirische Gleichungen für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten, wobei als überkritisches Fluid meist Kohlendioxid eingesetzt worden ist. So wird in der Arbeit von Buchwald [57] eine Gleichung von Sassiat et al. [58] herangezogen.

$$D = 6,9 \cdot 10^{-15} \frac{\sqrt{M_S} \cdot T}{\eta_F \cdot V_S^{0,6}} \quad \text{Gleichung 14}$$

Sassiat bestimmte Diffusionskoeffizienten in überkritischem Kohlendioxid auf Basis der Wilke Chang Korrelation.

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot M_B)^{0,5} \cdot T}{\mu_w \cdot V_A} \quad \text{Gleichung 15}$$

Folgende Gleichung wurde von Hayduk & Laudie zur Beschreibung von binären Diffusionskoeffizienten in überkritischen Fluiden entwickelt:

$$D = \frac{13,26E-05}{\eta^{1,14} \cdot V^{0,589}} \quad \text{Gleichung 16}$$

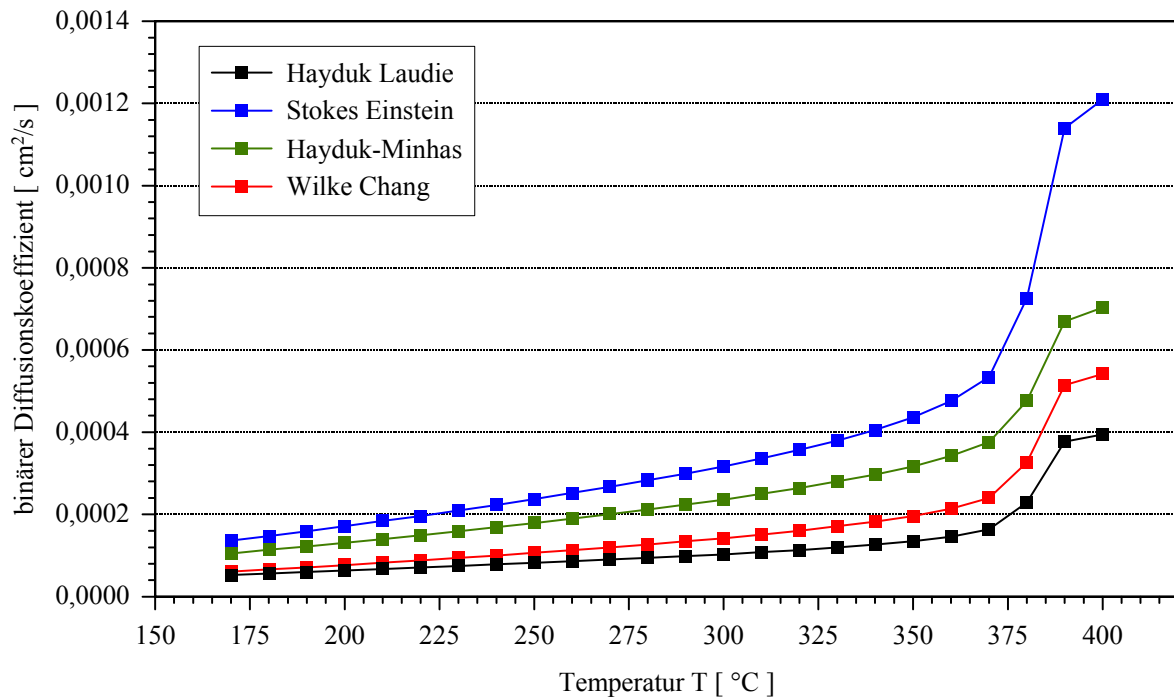


Abbildung 9: Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Naphthalin nach unterschiedlichen Korrelationen

Abbildung 9 gibt einen Überblick über den Wertebereich binärer Diffusionskoeffizienten für die Substanz Naphthalin bei Anwendung unterschiedlicher empirischer Korrelationen. Im Weiteren wurde eine von Hayduk und Minhas [59] für wässrige Kohlenwasserstoffmischungen entwickelte empirische Gleichung für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten von Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan im unter-, nahe- und überkritischen Wasser verwendet.

$$D_{12} = 13,3 \cdot 10^{-08} \cdot T^{1,47} \cdot \eta_w^U \cdot V_A^{-0,71} \quad \text{Gleichung 17}$$

Mit:
$$U = \frac{10,2}{V_A} - 0,791$$

V_A ist das molare Volumen des Stoffes am Siedepunkt in cm^3/mol . T ist die Temperatur in K und η_w ist die dynamische Viskosität des Wassers in $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Die Bestimmung des molaren Volumens kann nach der Gleichung von Tan & Calus

$$V' = 0,285 \cdot V_{kr}^{1,048} \quad \text{Gleichung 18}$$

oder einer Summation über die Molekülbausteine nach der Inkrementmethode von Schröder oder Le Bas erfolgen. Die im Ergebnis erhaltenen molaren Volumina sind in Tabelle 6 dargestellt. Im Weiteren wurden die Ergebnisse der Inkrementmethode nach Schröder verwendet.

Tabelle 6: molare Volumina von Naphthalin

	Tan und Calus	Schröder	Le Bas
$V' [\text{cm}^3/\text{mol}]$	157,17	154,0	147,6

Die Tabelle 7 zeigt die mit Hilfe von Gleichung 13 und Gleichung 17 bei einem Druck von 240 bar und verschiedenen Temperaturen berechneten Diffusionskoeffizienten von Naphthalin.

Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten von Naphthalin in Wasser bei einem Druck von 240 bar

	Diffusionskoeffizient in $10^{-08} \text{ m}^2/\text{s}$ nach		
Temperatur $[\text{°C}]$	Stokes-Einstein	Hayduk-Minhas	Abweichung in %
50	0.296	0.276	6.8
100	0.654	0.546	16.5
200	1.71	1.31	23.4
300	3.17	2.36	25.5
340	4.05	2.97	26.7
400	12.1	7.03	41.9

Die relative Abweichung der Hayduk-Minhas Korrelation gegenüber der Stokes-Einstein Gleichung steigt mit zunehmender Temperatur. In der Literatur sind keine experimentellen Daten für Diffusionskoeffizienten der ausgewählten Substanzen in Wasser und für den angegebenen

Temperatur- und Druckbereich verfügbar, was eine Abschätzung bzw. Auswahl einer geeigneten Korrelation für die Modellierung erschwert. Dennoch ist eine Eingrenzung sowie Dimensionierung der Modellparameter mit diesen Berechnungen möglich.

Die Abbildung 10 stellt die Diffusionskoeffizienten von Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan bei einem Druck von 240 bar in Abhängigkeit der Temperatur dar. Es ist die starke Nichtlinearität des Modellparameters binärer bzw. effektiver Diffusionskoeffizient im untersuchten Temperaturbereich deutlich zu erkennen. Bei normalen Bedingungen (25 °C, 1 bar) haben die Diffusionskoeffizienten den Wert 10^{-09} m²/s, im unter- und überkritischen Bereich steigen die Werte bis auf $8 \cdot 10^{-08}$ m²/s. Bei Überschreiten der kritischen Temperatur verflacht sich der Anstieg des binären Diffusionskoeffizienten wieder.

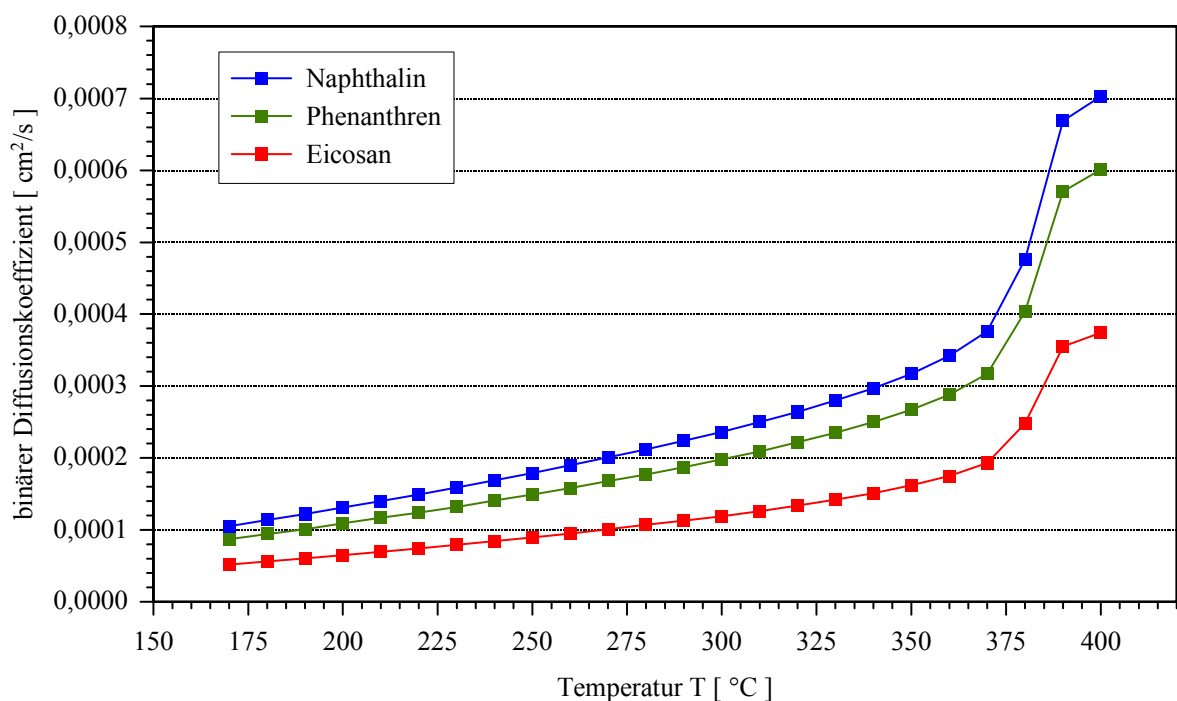


Abbildung 10: Diffusionskoeffizienten der ausgewählten Leitsubstanzen in Wasser bei einem Druck von 240 bar

Der Stofftransport über eine Phasengrenze wurde ausführlich untersucht [61][63][64] und kann allgemein beschrieben werden, als:

$$Sh = A + B \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad \text{Gleichung 19}$$

Für die Beschreibung des Stofftransportes aus einer festen Phase in ein überkritisches Fluid und die Bestimmung des Stofftransportkoeffizient β_f existieren in der Literatur unterschiedlichste empirische Korrelationen. Die Ermittlung der Sherwood Zahl nach Gleichung 20 wird für Rey-

nolds Zahlen zwischen 3 und 3000 empfohlen.

$$Sh = 2 + 1.1 \cdot Re^{0.6} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Gleichung 20}$$

Die einzelnen Korrelationen sind Ergebnisse empirischer Untersuchungen und für spezifische Stoffsysteme und definierte Bedingungen von Druck, Temperatur und Strömungsverhältnissen festgelegt. Der Stoffübergang im überkritischen Bereich sowie für die ausgewählten organischen Stoffe (Systemzusammensetzung) ist bislang kaum Gegenstand wissenschaftlicher Veröffentlichungen. Für sehr kleine Reynoldszahlen wird folgende Beziehung postuliert:

$$Sh = 2 + \frac{0.33 \cdot (Re \cdot Sc)^{0.840}}{1 + 0.331 \cdot (Re \cdot Sc)^{0.507}} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$Re \leq 1$$

Weiter wird von Kalaga [61] zur Beschreibung von Stoffübergängen im System überkritisches Kohlendioxid und Naphthalin bei freier und erzwungener Konvektion folgende Beziehung vorgeschlagen:

$$Sh = 0.74 \cdot Re^{0.5} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Gleichung 22}$$

Als Startparameter für die Modellierung wird im Folgenden eine Korrelation von Goto [60] angewandt. Die Korrelation basiert auf den Ergebnissen von Tan & Liou [62] und wurde mehrfach erfolgreich zur Beschreibung von Stofftransportvorgängen in überkritischen Medien eingesetzt. Hierfür wird zur Berechnung des Stofftransportkoeffizientens über die Sherwood Zahl folgende Gleichung angesetzt:

$$Sh = 0,38 \cdot Re^{0.83} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Gleichung 23}$$

Wobei:

$$\text{Reynolds-Zahl} \quad Re = \frac{u \cdot d_p}{D_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 24}$$

$$\text{Schmidt-Zahl} \quad Sc = \frac{\nu}{D_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 25}$$

$$\text{Sherwood-Zahl} \quad Sh = \frac{\beta_f \cdot d_p}{D_{\text{eff}}} \quad \text{Gleichung 26}$$

D_{eff} ist der effektive Diffusionskoeffizient in m^2/s , ν ist die kinematische Viskosität in m^2/s . Für die Reynolds-Zahl wird anstelle der Leerrohrgeschwindigkeit u eine effektive Strömungsgeschwindigkeit des Wassers ($u_{eff} = \frac{u}{\varepsilon}$) eingesetzt.

Der axiale Dispersionskoeffizient wird aus Gleichung 27 und Gleichung 28 über die Peclet Zahl berechnet [66]:

$$Pe = 1,634 \cdot Re^{0,265} \cdot Sc^{-0,919} \quad \text{Gleichung 27}$$

$$Pe = \frac{u_{eff} \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gleichung 28}$$

Die Partikelporosität hängt stark von Art und Zusammensetzung des untersuchten Bodens ab. In der Literatur [14][67] existieren zum Teil voneinander abweichende Angaben zu Partikelporositäten. Nachfolgend wurde der Einfluß unterschiedlicher Partikelporositäten auf den axialen Dispersionskoeffizienten untersucht. Wie Abbildung 11 zu entnehmen ist, schwanken die Werte für den axialen Dispersionskoeffizienten bei der Veränderung der Partikelporosität annähernd in dem Maße, wie es bei einer Temperaturerhöhung um 40 K der Fall ist. Die Partikelporosität hat nicht nur Einfluß auf das Extraktionsverhalten über den axialen Dispersionskoeffizienten und den Stofftransportkoeffizienten β , sondern entscheidend über die Beeinflussung des Desorptionskoeffizienten K_{De} . Ausführlicher wird darauf in Kapitel 4.2 eingegangen.

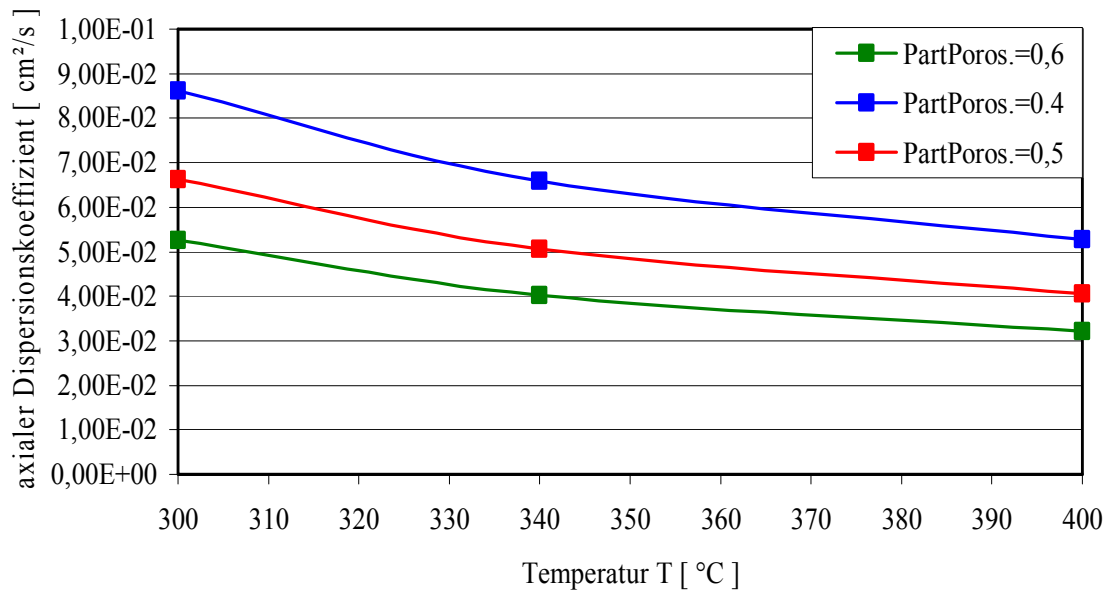


Abbildung 11: Einfluß der Partikelporosität auf den axialen Dispersionskoeffizienten von Naphthalin

Im Weiteren sollen Aussagen zur Löslichkeit von ausgewählten organischen Substanzen im unter- und nahekritischen Wasser getroffen werden. Mischungen aus Wasser und Kohlenwasserstoffen stellen eine interessante Kombination aus polaren und unpolaren Molekülen dar. Bisher wurde zu pVTx Eigenschaften von Wasser und Kohlenwasserstoffmischungen wenig veröffentlicht. Im Ergebnis der bisherigen Anwendungen von überkritischem Wasser in der Kohle- und Petrochemie beziehen sich die meisten Stoffdaten auf Grenzkohlenwasserstoffe (Alkane) [69][70][71][72]. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen liegen keine Löslichkeitsdaten in überkritischem Wasser aus der Literatur vor. Die meisten organischen Substanzen sind in Wasser bei den Normbedingungen (25 °C, 1 bar) schwer bis nahezu unlöslich. So lösen sich bei 25 °C und 1 bar nur 30 mg Naphthalin pro Liter Wasser [73]. Dies entspricht einem Molanteil von $4,22 \cdot 10^{-6}$. Die Löslichkeit von Phenanthren in Wasser (25 °C, 1 bar) beträgt 1,29 mg/l ($1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/mol).

In der Literatur existieren hinreichend Ansätze zur Berechnung von Mischungen über verschiedene Mischungs- und Zustandsgleichungen, die dann mit Versuchsdaten korreliert werden [74][75]. Die Vorausberechnung der Löslichkeit in Wasser geht von Gleichgewichtsbedingungen aus. Neben der Temperatur und dem Druck muss das chemische Potential des gelösten Stoffes in beiden Phasen gleich sein. Diese Gleichgewichtsbedingung kann über ein Fugazitätsgleichgewicht (Gleichung 29) beschrieben [74][76] werden.

$$f_2^s = f_2^L \quad \text{Gleichung 29}$$

f ist die Fugazität. S und L stellen die gebräuchlichen Indices für die feste bzw. fluide Phase dar. Die Fugazität der gelösten Komponente in der Feststoffphase wird mit der Fugazität der reinen Komponente 2 gleichgesetzt.

$$f_2^s = P_2^v \cdot \varphi_2^s \cdot \exp\left(\frac{V_2}{R \cdot T} \cdot (P - P_2^v)\right) \quad \text{Gleichung 30}$$

Wobei P_2^v ist der Dampfdruck, φ_2^s der Fugazitätskoeffizient und V_2 das molare Volumen der reinen Substanz 2. Für die Fugazität in der Fluidphase gilt:

$$f_2^L = y_2 \cdot \varphi_2 \cdot P \quad \text{Gleichung 31}$$

y_2 ist die Löslichkeit und φ_2 der Fugazitätskoeffizient in der Fluidphase. Für die weiteren Berechnungen werden folgenden Annahmen getroffen:

- Fluidphase sei im Feststoff unlöslich
- Molares Volumen V_2 ist druckunabhängig
- Fugazitätskoeffizient der Komponente 2 in der Feststoffphase φ_2^s sei 1

Nach Zusammenführung und Auflösung der Gleichungen 30 und 31 ergibt sich für die Löslichkeit folgender Zusammenhang:

$$y_2 = \frac{P_2^v}{P} \cdot \frac{1}{\varphi_2} \cdot \exp\left(\frac{V_2}{R \cdot T} \cdot (P - P_2^v)\right) \quad \text{Gleichung 32}$$

Für die Berechnung der Löslichkeit wird nach Gleichung 33 nur der Dampfdruck P_2^v der reinen Substanz bei gegebener Temperatur und Druck sowie der Fugazitätskoeffizient φ_2 in der Fluidphase benötigt. Für die Berechnung von φ_2 soll die Peng Robinson Zustandsgleichung verwendet werden [77]. Diese ist wie folgt gegeben:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2 \cdot V \cdot b - b^2} \quad \text{Gleichung 33}$$

Mit:

$$a(T) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr}^2}{P_{kr}} \cdot \alpha(T) \quad \text{Gleichung 34}$$

Wobei:
$$\alpha(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5})\right]^2 \quad \text{Gleichung 35}$$

$$b = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \quad \text{Gleichung 36}$$

Der Fugazitätskoeffizient ϕ_2 wird aus der Peng Robinson Zustandsgleichung berechnet [78]. Es gilt:

$$\ln(\phi_2) = \frac{b_2}{b_1} \left(\frac{p \cdot V}{R \cdot T} - 1 \right) - \ln \left[\frac{p \cdot (V - b_1)}{R \cdot T} \right] - \left[\frac{a_1}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot R \cdot T \cdot b_1} \right] \cdot \left\{ 2 \cdot \left(\frac{a_{12}}{a_1} \right) - \frac{b_2}{b_1} \right\} \cdot \ln \left[\frac{V + (1 + \sqrt{2}) \cdot b_1}{V + (1 - \sqrt{2}) \cdot b_1} \right]$$

$$\text{Gleichung 37}$$

Wobei:

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \cdot \sqrt{a_1 \cdot a_2} \quad \text{Gleichung 38}$$

k_{12} ist ein Wechselwirkungsparameter zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel. Der Koeffizient k_{12} kann nicht „definitionsmäßig“ berechnet werden und wird allgemein durch die Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt. k_{12} hängt von der Temperatur und dem Druck ab. Infolge des Mangels an experimentellen Daten kann der Wechselwirkungsparameter durch die Korrelation (Gleichung 39) von Bartle (1992) bestimmt werden [79]:

$$k_{12} = 0.51 \cdot B$$

$$B = A \cdot (\omega_2 - \omega_1) \cdot \left(\frac{V_{kr,2}}{V_{kr,1}} \right) \cdot \left(\frac{P_{kr,2}}{P_{kr,1}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 39}$$

Für den Koeffizienten A gilt folgendes:

$A = 0.5$	für Komponenten mit OH- Gruppen und
$A = 1$	für die restlichen Substanzen

Für das System Wasser/Naphthalin liefert die Korrelation nach Bartle den Wert -0.0107 für k_{12} . Der Wechselwirkungsparameter ist von Druck und Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit wurde in Gleichung 39 nicht berücksichtigt. Für den Dampfdruck wird nach [73] folgende Gleichung verwendet:

$$\text{Log}_{10} p = A + \frac{B}{T} + C \cdot \text{Log}_{10} T + D \cdot T + E \cdot T^2 \quad \text{Gleichung 40}$$

Mit p in mm Hg und T in K. Die Koeffizienten A, B, C, D und E der einzelnen Substanzen sind am Anhang S.141 zusammengestellt. Die Abbildung 12 zeigt die berechnete Löslichkeit von Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan bei einem Druck von 240 bar in Abhängigkeit von der Temperatur.

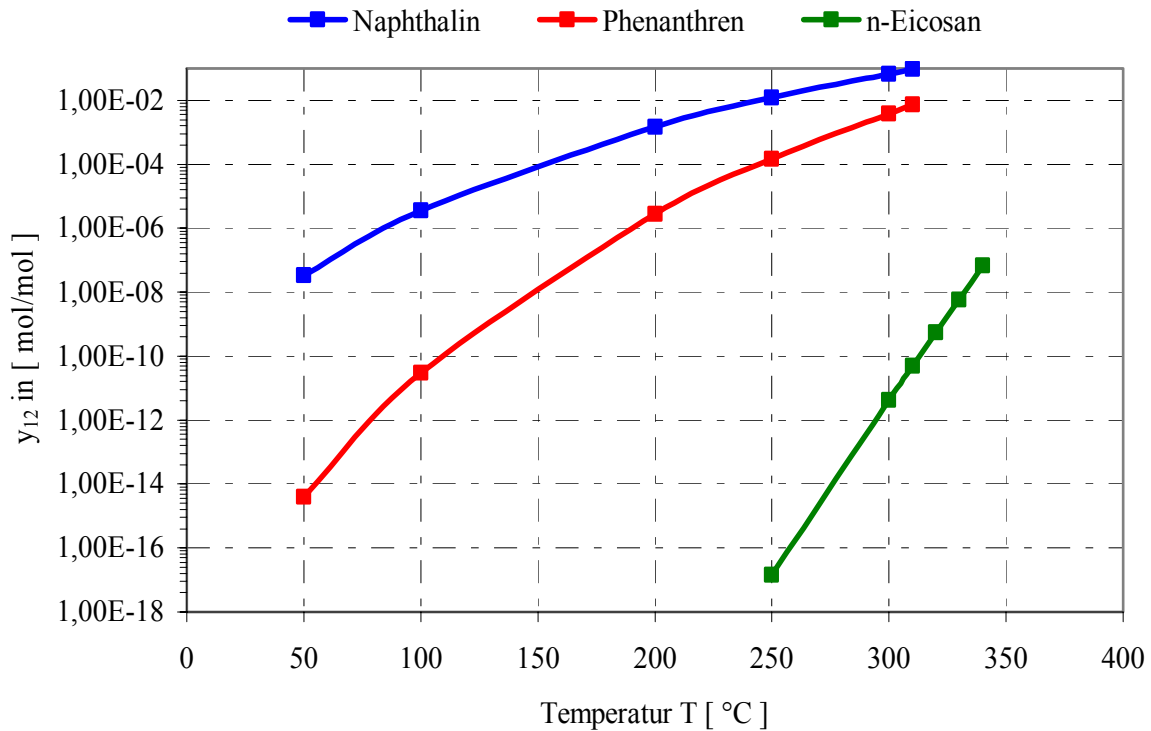


Abbildung 12: Löslichkeit der ausgewählten organischen Substanzen in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 240 bar

Anhand der Kurven ist zu erkennen, daß eine Temperaturerhöhung eine Löslichkeitsverbesserung zur Folge hat. Während die Löslichkeit von Naphthalin bei Temperaturen unterhalb 200 °C ca. 10^{-6} bis 10^{-4} (Molanteile) beträgt, liegt diese bei 250 °C im Bereich von 10^{-2} . Die Löslichkeitskurven von Naphthalin und Phenanthren fallen mit steigender Temperatur zusammen. Im Gegensatz zu Naphthalin und Phenanthren lösen sich nur sehr geringere Mengen von n-Eicosan im Wasser. Anhand der Abbildung 12 ist zu erkennen, daß bei Temperaturen von 300°C und 340°C mit einer begrenzten Löslichkeit von n-Eicosan zu rechnen ist. Miller [80] bestimmte experimentell die Löslichkeit von einigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im unterkritischen Wasser. Eine Löslichkeitsverbesserung wird durch steigende Temperatur bei genügend hohem Druck erreicht. Bei gleich bleibender Temperatur wird mit zunehmendem Druck eine Löslichkeitsminderung festgestellt. Ähnliche Effekte werden unter [75] als Hochdruckentmischung referiert. In [80] wird die Löslichkeit von Pyren betrachtet. Die Löslichkeit von Pyren sinkt von $9 \cdot 10^{-7}$ bei 373 K (100 °C) und 40 bar bis auf $1 \cdot 10^{-7}$ bei 400 bar ab.

Die berechneten Löslichkeitsdaten für die Leitsubstanzen Naphthalin, Phenanthren und n-Eicosan sollten anhand von Ergebnissen aus FACTsage Berechnungen verifiziert werden. Aufgrund begrenzter Möglichkeiten von FACTsage bei der Berechnung von Mischphasen wurde

eine alternative Überprüfung der Löslichkeitsdaten vorgenommen. Dazu wurden nach oben aufgeführten Berechnungsweg Löslichkeitsdaten für die Stoffe Anthracen, Pyren und Chrysen berechnet und mit in der Literatur verfügbaren experimentellen Daten korreliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt.

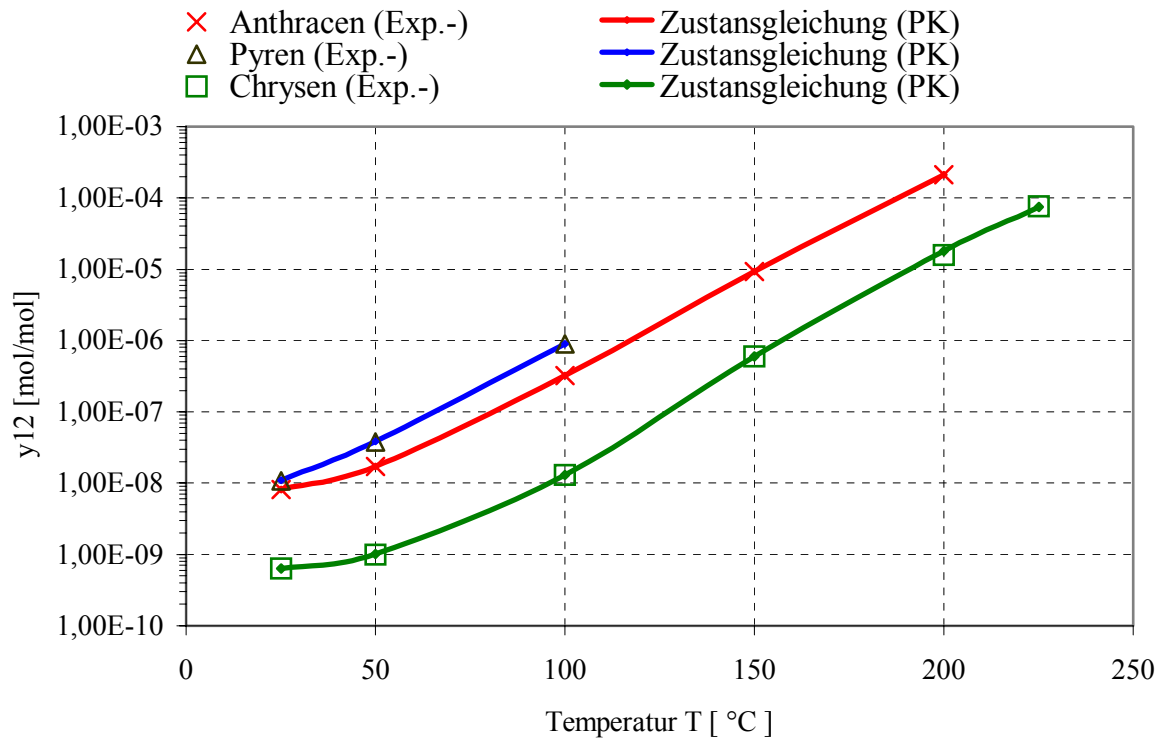


Abbildung 13: Löslichkeit von ausgewählten PAK in Wasser (Druck 40 bar)

Für die exakte Berechnung der Löslichkeitswerte (Abbildung 13) wird der binäre Wechselwirkungsparameter nicht nach Gleichung 27 berechnet, sondern angepasst. In Tabelle 8 sind die Werte der Wechselwirkungsparameter für das System Anthracen/Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zusammengestellt.

Tabelle 8: Binärer Wechselwirkungsparameter des Systems Anthracen/Wasser

T [°C]	p [bar]	y_2 [mol/mol] Exp.-	y_2 [mol/mol] berechnet	k_{12} [-]
25	49	$8,10 \cdot 10^{-9}$	$8,17 \cdot 10^{-9}$	-0,1102
50	50	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	-0,0811
100	45	$3,20 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^{-7}$	-0,0405
150	47	$9,20 \cdot 10^{-6}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	-0,0141
200	48	$2,10 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$	0,0066

Phasendiagramme

Für die Auslegung einer Feststoffextraktion werden vor allem Daten für Phasengleichgewichte benötigt. Daten für binäre Systeme (Wasser/anorganisch-organische Verbindungen) unter erhöhtem Druck sind hinreichend verfügbar [23]. Diese werden in p-T, T-x und p-x Diagrammen dargestellt. Diese Darstellungen ermöglichen eine Aussage darüber, ob zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz vollständige Mischbarkeit vorliegt. Im Allgemeinen zeigen die Phasengleichgewichte für das System Kohlenwasserstoff-Wasser ein kompliziertes Verhalten. Die referierte Literatur ist sich einig, daß Wasser unter überkritischen Bedingungen eine vollständige Mischbarkeit mit vielen Kohlenwasserstoffen aufweist. Vertraute Eigenschaften von Wasser bei Umgebungsbedingungen z.B. die gute Löslichkeit von Salz und die schlechte Löslichkeit von Öl kehren sich in überkritischem Wasser um. Unpolare Stoffe, wie Öle und Gase werden dort sehr gut löslich, die Ionenlöslichkeit dagegen ist stark eingeschränkt [11]. Die Abbildung 14 zeigt das p-T Diagramm von Naphthalin-Wasser [81]. Die Dampfdruckkurven der beiden Substanzen enden in den kritischen Punkten KP_1 und KP_2 der reinen Komponenten.

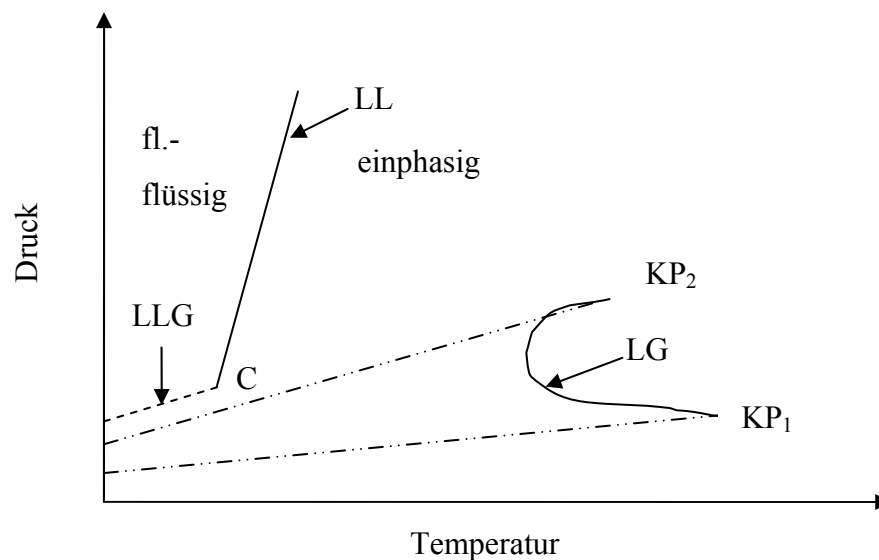


Abbildung 14: p-T Diagramm für das System Naphthalin (1) - Wasser (2) [Typ II] [81]

Dieses Phasengleichgewichtverhalten wird bei der Klassifikation von Scott und van Konynenburg dem Typ II zugeordnet [82]. Neben den kritischen Kurven LL und LG, tritt auch eine Dreiphasenkurve LLG auf. Die kritische Kurve LL beginnt für das Phasengleichgewicht flüssig-flüssig an einem kritischen Endpunkt C und steigt mit zunehmendem Druck steil zu hohen Temperaturen an. Die Temperaturabhängigkeit kann aber auch negativ sein, so daß mit zuneh-

Wenn Druck eine Verschiebung der LL-Kurve zu niedrigen Temperaturen erfolgt. Zustände zwischen den beiden Kurven LL und LG können eindeutig homogenen flüssigen Phasen zugeordnet werden. Der kritischen Punkt C liegt beim System Naphthalin/Wasser bei 306.9 °C und 101 bar [81]. Die Dreiphasenkurve LLG entsteht aufgrund des azeotropen Verhaltens von binären Kohlenwasserstoff/Wasser-Mischungen [82]. Im Weiteren wird angenommen, daß das System Phenanthren-Wasser mit Verschiebungen der kritischen Kurven zu höheren Temperaturen und Drücken ebenfalls Typ II zugeordnet werden kann.

Das Gemisch n-Eicosan/Wasser wird Typ III zugeordnet. Brunner [70] bestimmte die kritischen Kurven von Gemische aus Alkanen ($C_6H_{14} - C_{36}H_{74}$) und Wasser. Das Phasenverhalten dieser binären Systeme entspricht Typ III. Das schematische p-T Phasendiagramm dieser Gemische ist in Abbildung 15 dargestellt.

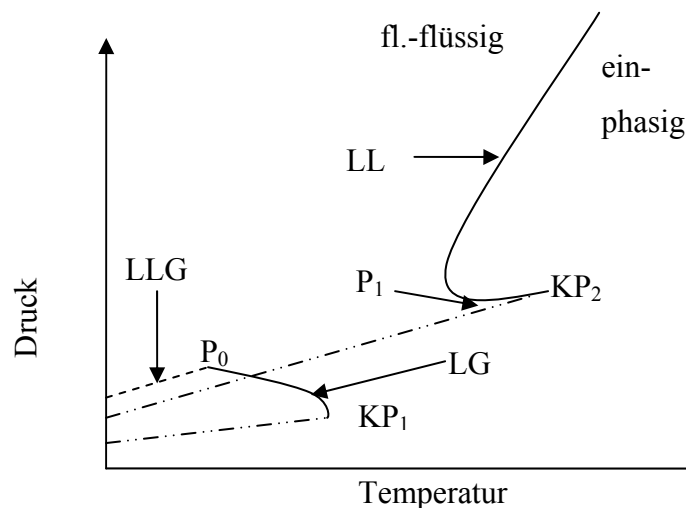


Abbildung 15: Phasengleichgewichtsdiagramm von binären Systemen des Typ III [70]

Wenn die gegenseitige Mischbarkeit gering ist, verschiebt sich die kritische Linie Flüssig-flüssig zu höheren Temperaturen (Abbildung 15). Die kritische Kurve LG für das Gleichgewicht Flüssig-Gas bei Typ III läuft dann nicht mehr vom kritischen Punkt des reinen Wassers über ein Temperaturminimum zum kritischen Punkt des Kohlenwasserstoffs, sondern biegt scharf ab und geht in den Ast LL der kritischen Kurve für das Gleichgewicht flüssig-flüssig über.

2.2.3 FACTsage-Berechnungen

Chemische Reaktionen laufen in Richtung eines Gleichgewichtszustandes ab, bei dem die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte nebeneinander vorliegen und sich mengenmäßig nicht mehr ändern. Die Umsetzung der Reaktanten der Hin- und Rückreaktion ist gleich groß beziehungsweise die Hin- und Rückreaktion verlaufen mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit. Ist die Konzentration der Reaktionsprodukte wesentlich höher als die der Ausgangsstoffe, so kann man die Reaktion als eine vollständig ablaufende Reaktion betrachten. Oftmals liegen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in erheblichen Mengen nebeneinander vor. In diesem Kapitel sollen Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie durch den Einsatz der Thermodynamik für unterschiedlichste Reaktionsbedingungen die Gleichgewichtszusammensetzung eines Systems berechnet werden kann. Mit Hilfe der Thermodynamik lässt sich feststellen, ob chemische Reaktionen unter definierten Bedingungen spontan ablaufen oder „angetrieben“ werden müssen und wie hoch die Triebkraft einer ablaufenden Reaktion ist. Ganz allgemein gilt: alle Vorgänge laufen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in Richtung kleinerer Werte der Freien Enthalpie ab. Dies fasste der deutsche Physikochemiker ULICH (1895-1945) zusammen: "Alles in unserer Welt strebt in Richtung abnehmender Enthalpie und zunehmender Entropie." (Prinzip des Energieminimums und der maximalen Unordnung). Bei der Anwendung dieses Gesetzes auf chemische Reaktionen ist es möglich, vorherzusagen, ob eine Reaktion vollständig, unvollständig oder überhaupt nach der angegebenen Reaktionsrichtung abläuft. Für derartige Aussagen sind Beziehungen zwischen der Gibbs-Energie und der Zusammensetzung einer Reaktionsmischung erforderlich.

Betrachtet man den einfachsten Fall einer chemischen Reaktion A reagiert zu B , so kann man festlegen, daß eine infinitesimale Menge $d\xi_r$ des Ausgangsstoffes A zu Reaktionsprodukt B reagiert. ξ_r ist dabei eine Reaktionslaufzahl und stellt ein Maß für den Umfang oder Ablauf einer Reaktion dar. Wenn $\xi_r = 0$ hat noch keine Reaktion stattgefunden und es liegt nur Ausgangsstoff A vor. Nimmt ξ_r den Wert 1 an, hat sich A vollständig in B umgewandelt. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Beschreibung der Gibbs-Energie des Systems mit den chemischen Potentialen μ_A , μ_B der Reaktanten A und B möglich.

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B = \mu_B \cdot d\xi_r - \mu_A \cdot d\xi_r \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A \quad \text{Gleichung 41}$$

Die chemischen Potentiale von A und B ändern sich wenn die Reaktion abläuft. Damit ändert sich auch der funktionelle Zusammenhang zwischen der Gibbs-Energie und der Reaktionslaufzahl ξ_r . Ist der Zustand erreicht bei dem die chemischen Potentiale von A und B gleich groß sind, ist der Anstieg der G - ξ_r -Funktion gleich Null. Dieser Zustand entspricht dem Minimum dieser Kurve und beschreibt die Lage des chemischen Gleichgewichtes. Bei $\mu_A = \mu_B$ erreicht die Reaktion das Gleichgewicht (Abbildung 16).

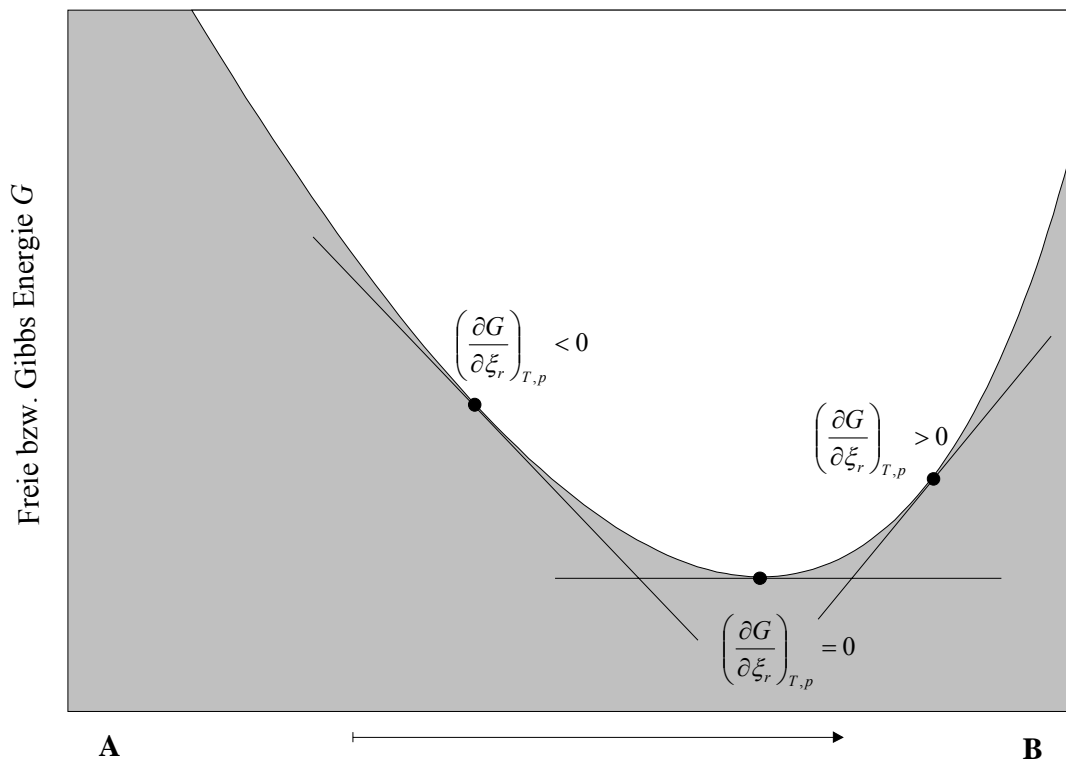


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Freien Enthalpie beziehungsweise Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung am Beispiel einer Reaktion der Form $A^\circ \rightarrow B$

Diese GIBSS Theorie sollte als eine Form der wissensbasierten Modellierung, bei der einzelne Prozessschritte, wie Diffusion und/oder Kinetik der Reaktion nicht erfasst werden zur Beschreibung des Extraktionsvorganges angewandt werden. Dazu wurde mit dem kommerziell verfügbaren Programm ChemApp/Factsage gearbeitet. Im Schritt 1 Systemdefinition erfolgt eine Bestimmung aller an der Reaktion beteiligter bzw. betrachteter Stoffe.

Die für weitere Berechnungen notwendigen Stoffdaten für Wasser, Naphthalin und n-Eicosan wurden aus verschiedenen Stoffdatenbanken, HSC, TAPP, TDD beschafft. Für Phenanthren waren in den Datenbanken keine Daten verfügbar, so wurde über eine Integration der c_p Funk-

tion eine Enthalpiebestimmung durchgeführt. Die dazu notwendigen Stoffdaten entstammen folgenden Quellen [83][84][85][86][87]. Um den Einfluß der im Boden enthaltenen Huminstoffe auf den Extraktionsvorgang überprüfen zu können, wurde ein synthetisches Huminsäuremolekül kreiert und die Enthalpie nach der Methode von D'ANS & LAX berechnet [88].

Anschließend wurden Simulationsrechnungen bei Variation von p , T und des Volumenstromes (Molanteil) durchgeführt. Das Ergebnis stellt die theoretische Gleichgewichtszusammensetzung des Systems bei vorgegebenen Druck und Temperatur dar. Anschließend erfolgte der Versuch einer Korrelation mit den nach der PENG ROBINSON Zustandsgleichung berechneten Löslichkeitsdaten bzw. den Versuchsergebnissen der Extraktion.

Im Ergebnis lässt sich zusammenfassen, daß Löslichkeiten im Factsage nur bedingt zu berechnen sind, da von chemischen Reaktionen der beteiligten Stoffe ausgegangen wird und die Berechnung für die kondensierten Phasen erfolgt. Mischphasen sind berechenbar, sofern Parameter für die Mischphasen (z.B. Pitzerparameter) vorliegen. Weiterhin basieren die Factsageberechnungen auf der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes, d.h. unendlich lange Reaktionszeit, was in Realität aufgrund beschränkter Verweilzeiten und kinetischen Hemmungen der Reaktionen nicht gegeben ist.

Dennoch sind die Ergebnisse von Interesse, da z.B. bei Reaktion von Naphthalin und Wasser im Überschuß, eine Zersetzung der organischen Komponenten zu den Hauptreaktanden Wasser, Methan, Kohlendioxid, Wasserstoff und Kohlenmonoxid erfolgt. Derartige thermische Zersetzungen unter Wasserdampfatmosphäre sind aus Vergasungstheorien bekannt und die Ergebnisse korrelieren damit. Bleibt zu klären inwiefern die Extraktionsergebnisse organischer Substanzen mit den Factsageberechnungen einer thermischen Zersetzung vereinbar sind. Eine eventuelle Synthese von Naphthalin aus den Reaktanden der thermischen Zersetzung beim Entspannen kann ausgeschlossen werden. Dazu wurden die Hauptbestandteile einer Zerfalls- oder Spaltungsreaktion bis zu einem Molanteil von 10^{-8} genommen und einem Syntheseprozess bei Normalbedingungen ausgesetzt. Im Ergebnis entsteht kein Naphthalin.

2.3 Modellbildung und Modellierung

Fortschritte bei der Automatisierung und Intensivierung des Extraktionsprozesses sind eng mit der Entwicklung und Anwendung prozessabbildender Modelle verbunden. Die Erstellung dieser Prozessmodelle erfolgt auf der Basis thermodynamischer Zusammenhänge und experimenteller Daten. Eine Möglichkeit der Erstellung von Prozessmodellen ist die Untersuchung der Eingangs- und Ausgangsgrößen des Extraktionsprozesses nach stochastischen und statistischen Gesetzmäßigkeiten, die betrachtete Prozessparameter untereinander verbinden. Zur Ergänzung dieser Modelle dienen Massen- und Energiebilanzen auf der Basis komplexer stöchiometrischer Reaktionen. Eine andere Möglichkeit der Prozessmodellierung besteht in der exakten physikalischen und chemischen Beschreibung der zu steuernden Prozesszusammenhänge. Gelingt es, die zu kontrollierenden Prozesszusammenhänge exakt und komplex abzubilden, wird eine wesentlich bessere Anwendbarkeit und Übertragbarkeit der Modellergebnisse gegenüber rein mathematischen Modellen ermöglicht. Ziel der Erstellung von Prozessmodellen ist eine ausreichend genaue Vorhersage des Prozessendzustandes. Von besonderem verfahrenstechnischen Interesse ist dabei ein Modell zur Abschätzung des Endzustandes des gereinigten Bodens vor allem hinsichtlich des Reinigungsgrades und der Restkonzentration des Schadstoffes in der Bodenmatrix. Wissensbasierte Modelle in Verbindung mit aktueller Rechentechnik eröffnen die Möglichkeit einer systematischen Analyse komplexer verfahrenstechnischer Prozesszusammenhänge. Werden die Abhängigkeiten zwischen den Prozessparametern ausreichend genau beschrieben, ist die Lösung folgender praxisrelevanter Probleme möglich:

- Vorhersage der Auswirkungen auf Veränderungen und Schwankungen von Prozessparametern
- Identifizierung der Ursachen für Abweichungen gemessener Prozessdaten von verfahrenstechnischen Zielgrößen
- Möglichkeit einer verbesserten und optimierten Prozesssteuerung

Es wurde versucht, möglichst alle derzeit zur Verfügung stehenden Mittel, Methoden und Stoffdaten für eine quantitative Prozessbeschreibung heranzuziehen und auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen.

So wurden folgende Methoden zur Modellierung überprüft:

1. Thermodynamische Modellierung mit FactSage,
2. Neuronale Netze,
3. Optimierung / Differentialgleichungen,
4. Übertragung der Modellansätze in ein multiphysikalisches Modell

Eingang in die vorliegende Arbeit fanden die Punkte 1., 3. und 4.

2.3.1 Grundlagen der Modellierung

Die Entwicklung eines Prozessmodells beinhaltet zusätzlich steigendes fundamentales Prozessverständnis, Beschreibung und Simulation von Prozesseigenschaften, Dimensionierung neuer Prozesse, bessere Einschätzung experimenteller Ergebnisse, online-Prozesskontrolle, Prozessoptimierung und Technologietransfer [89]. Danach wird unter einem Modell das analoge Abbild eines Prozesses, das die Vorhersage des Verhaltens der Ausgangsgrößen bei gegebenen Eingangsgrößen erlaubt, verstanden. Ein Prozessmodell muss kein absolut getreues Abbild des Originalprozesses darstellen. Es muss lediglich die für seinen bestimmten Anwendungszweck relevanten System-Eigenschaften hinreichend genau wiedergeben können. Es existieren verschiedenste Methoden der Prozessmodellierung. In statischen Modellen ist die Zeitvariable nicht enthalten. Lediglich die Änderungen des Systems beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand werden in der Modellierung berücksichtigt. Bei der dynamischen Prozessmodellierung wird die Zeit als Variable integriert, damit zu jedem Zeitpunkt der aktuelle Prozesszustand ermittelt werden kann. Statische oder dynamische Modelle mit oder ohne Adaption können weiter differenziert werden. Anpassungen der Modelle sind statisch auf der Basis von Informationen zahlreicher vorhergehender Extraktionsversuche oder dynamisch auf der Basis kontinuierlicher Prozessinformationen realisierbar. Stochastische Modelle ermöglichen eine einfache und schnell zu realisierende Prozesssimulation zwischen Input- und Output-Parametern (Regressionsanalyse). Gegenüber thermodynamisch begründeten Modellansätzen besitzen stochastische Modelle den Nachteil, daß sie auf veränderliche Input-Parameter in Form starker Schwankungen hinsichtlich ihrer Modellaussage reagieren. Signifikante Modellaussagen sind nur im Bereich des zur Verfügung stehenden Datenvolumens möglich. Aussagen aufgrund von Extrapolationen über den modellierten Bereich hinaus sind kritisch zu hinterfragen.

Mit Hilfe von Massen- und Energiebilanzen werden bei statischen Modellen ohne Anpassung die Einsatzstoffe und Reaktionsbedingungen für den Prozess vorausberechnet. Die Charakterisierung zahlreicher vorhergehender Versuchsergebnisse dient dabei als Berechnungsgrundlage zur Beschreibung des aktuellen Extraktionsprozesses. Bei diesen Modellansätzen ist es nicht möglich, Veränderungen des Systems während des Extraktionsprozesses zu berücksichtigen. Die Einsatzstoffberechnung (statisches Modell) stellt eine Voraussetzung für die Erstellung und Verwendung dynamischer Modelle dar [90]. Durch Adaption kann die Qualität der Prozesssteuerung beim Einsatz statischer Modelle entscheidend verbessert werden (statische Modelle mit Anpassung). Wird die Rechnung mit aktuellen Prozessdaten und den gemessenen Eingangsgrößen wiederholt, können deutlich bessere Ergebnisse hinsichtlich des gewünschten Ergebnisses erzielt werden. Messungen aktueller Prozessdaten liefern direkte Informationen über den Zustand des Bodens oder die Konzentration an gelöster Organik im überkritischen Wasser.

Eine kontinuierliche Prozesssteuerung ist mit dynamischen Modellen möglich. Mit statischen Modellen ist die Einstellung des gewünschten Endergebnisses nur mit relativ großer Schwankungsbreite realisierbar. Dynamische Modelle werden in erster Linie zur Simulation und Überwachung verfahrenstechnischer Prozesse entwickelt. Zusammen mit online-Messungen wie Temperatur- oder Konzentrationsmessungen ermöglichen dynamische Modelle eine vollständige dynamische Prozesskontrolle. Das Ziel des Einsatzes dynamischer Modelle ist die gezielte und kontinuierliche Ansteuerung eines engen, wenn möglich sogar Punktfensters zum Extraktionsende für den Schadstoffgehalt im Boden. Ein dynamisches Modell verwendet kontinuierlich und online Daten aus dem Extraktionsprozess und benutzt diese Informationen für die dynamische Darstellung der Schadstoffkonzentration im Boden und im Wasser über die Versuchszeit oder den Verbrauch an Extraktionsmittel.

Die derzeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten, sich einer exakten Prozessführung anzunähern, sind noch unzureichend. Die damit verbundenen Probleme können in äußere Probleme, innere Probleme und methodenspezifische Probleme unterteilt werden. Äußere Probleme entstehen meist bei der Gewinnung der Prozessdaten. Dazu zählen Versuchsaufbau, Entspannungsverhalten, Kondensation der organischen Schadstoffphase im Rohrleitungssystem oder dem Probenahmeventil sowie Inhomogenitäten bei der Arbeit mit dem Naturstoff Boden. Innere Probleme sind sowohl mit der Auslegung der Anlage als auch mit dem vorgegebenen Prozessschema verknüpft.

Hier wären im konkreten Anwendungsfall zu nennen:

- gleichmäßige Durchströmung der gesamten Bodenmatrix
- Vermeidung von Kanalbildungen
- Wandeinflüsse, Randgängigkeit
- Vermeidung bzw. Verringerung durch profilierte Wände
- Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit, Chemisches Gleichgewicht
- Reaktorbeheizung, Temperaturprofile über den Reaktor

Methodenspezifische Probleme sind Schwierigkeiten, die mit der Art der zu analysierenden chemischen Elemente oder deren Verbindungen zusammenhängen. Beispielhaft wäre hier die Überlagerung der Peaks für die analysierten organischen Schadstoffe durch mitextrahierte Huminstoffverbindungen zu nennen. Für real kontaminierte Böden gilt es anhand einer konventionellen Soxhlett Extraktion (sequentiell extrahiert mit organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität) oder einer Ultraschallextraktion einen Ausgangswert für die Verunreinigung des Bodens zu finden, auf dem basierend alle Extraktionsgrade als Maß für den Erfolg der Extraktion bestimmt werden. Dabei weist jedes eingesetzte Messverfahren durch seine spezifischen Eigenschaften wie Kalibrierung, Zeitverhalten, Empfindlichkeit und Genauigkeit ein anderes Messverhalten auf.

2.3.2 Modellansätze in der Literatur

Die von DAHMS in [91] vorgestellten vier Teilbereiche der Modellierung von Extraktionsprozessen sind in allen weiter aufgeführten Quellen zu finden:

1. Mathematische Beschreibung gemessener Extraktionsraten ohne umfassende Kenntnis der Stoffeigenschaften
2. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten
3. Bestimmung von Stofftransportwiderständen
4. Bestimmung der Phasengleichgewichte

Die verschiedenen Bereiche sind in den verschiedenen Prozessen zudem unterschiedlich dominant. Punkt 1 betrifft meist die anwendungsbezogene Forschung mit Naturprodukten, wie etwa Ölsaaten oder Kaffeebohnen. Die Berechnung soll eine größere Auslegungssicherheit erbringen, ohne daß Diffusionswiderstände noch die Diffusionskoeffizienten vorab bekannt sind. Die maximal erreichbaren Gasbeladungen der extrahierten Naturstoffe müssen zuvor gemessen werden, wobei es sich in der Regel um Mehrkomponentengemische handelt. Da die Einflußgrößen lediglich in eingeschränktem Maße variiert werden, lassen sich die angenommenen Transportkoeffizienten nicht verifizieren. Die Berechnung ergibt indessen ein Bild über das charakteristische Auflösungsverhalten der Produkte im Haufwerk und erleichtert die Übertragbarkeit der Ergebnisse. Steiner [12] und Seidel [93] gehen nach einer solchen empirischen Methode zur Prozessoptimierung vor. Punkte 2 bis 4 gehören zur Beschreibung des Extraktionsvorganges in drei Phasen, Desorption, Diffusion und Konvektion. Dieser physikalische Modellansatz ist vorherrschend in der untersuchten Literatur zur Beschreibung des überkritischen Extraktionsprozesses. Alle nachfolgend aufgeführten Modelle basieren auf allgemeinen Massenbilanzen der Zielkomponente in der flüssigen und festen Phase entlang des Extraktionsbettes oder um das einzelne Korn. Unterschiede ergeben sich in der Anwendung von unterschiedlichen Ad- bzw. Desorptionsmodellen zur Beschreibung des Desorptionsprozesses. Je nach zur Verfügung stehenden Messdaten und Parametern wurden die Modelle zur weiteren Berechnung verändert bzw. vereinfacht.

Hamburger Modell nach Brunner, Nowak, Firus, Misch

Das Festbett wird in 3 Bilanzräume unterteilt:

- Feststoffphase
- Porenphase
- Fluidphase

Es wird angenommen, daß sich die Bodenpartikel zu Agglomeraten (Feststoffphase) zusammenlagern und vom Lösungsmittel umströmt werden. Die Porenphase setzt sich aus den Poren der einzelnen Partikel sowie den Zwischenräumen innerhalb der Agglomerate zusammen. Die Fluidphase besteht aus dem Lösungsmittel und der gelösten Kontamination. Die einzelnen Volumina errechnen sich nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Fluidvolumina:} \quad V_{Fl} = \varepsilon_{Fl} \cdot V_{Fb} \quad \text{Gleichung 42}$$

$$\text{Porenvolumina:} \quad V_P = (1 - \varepsilon_{Fb}) \cdot \varepsilon_{Agg} \cdot V_{Fb} \quad \text{Gleichung 43}$$

$$\text{Feststoffvolumina:} \quad V_F = (1 - \varepsilon_{Fb}) \cdot (1 - \varepsilon_{Agg}) \cdot V_{Fb} \quad \text{Gleichung 44}$$

Die Feststoffporosität sowie die Agglomeratporosität werden wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{Fb} &= \frac{V_{Fl}}{V_{Fb}} \\ \varepsilon_{Agg} &= \frac{V_P}{V_{Agg}} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 45}$$

Beschreibung des angenommenen bzw. vorausgesetzten Stofftransportes:

Von der Partikeloberfläche löst sich die Kontamination. Diese Desorption wird als Reaktion erster Ordnung beschrieben. Die Schadstoffe diffundieren aus den Partikelporen in die Agglomeratzwischenräume. Der Transport innerhalb der Agglomerate sowie an der Agglomeratoberfläche durch die laminare Grenzschicht erfolgt durch Diffusion. Anschließend wird die Kontamination konvektiv mit dem strömenden Fluid abtransportiert. Die dabei auftretende Axialdispersion wird durch die Modellvorstellung hintereinandergeschalteter Rührkessel berücksichtigt.

Dieses Modell beinhaltet demzufolge 4 Anpassparameter:

- die Festbettporosität ε_{Fb}
- den Agglomeratdurchmesser d_p
- die Anzahl der Festbettabschnitte bzw. Rührkessel als Maß für die Axialdispersion n
- die Geschwindigkeitskonstante der Desorption K_{De}

$$1. \text{ Desorption: } \frac{\partial C_F}{\partial t} = -K_{De} \cdot C_F \cdot \left(1 - \frac{X_p}{X_{p, \max}}\right) \quad \text{Gleichung 46}$$

$$\text{Anfangsbedingung: } C_F(r, t=0) = C_F^0$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten K_{De} wird errechnet aus:

$$K_{De} = K_{De}^0 \cdot D_{1,2}(T) \quad \text{Gleichung 47}$$

$$2. \text{ Diffusion: } \varepsilon_{Agg} \cdot \frac{\partial X_p}{\partial t} = K_{De} \cdot C_F \cdot \rho_F \cdot \left(1 - \frac{X_p}{X_{p, \max}}\right) + D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial^2 X_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial X_p}{\partial r}\right)$$

$$\text{Gleichung 48}$$

$$\text{Anfangsbedingung: } X_p(r, t=0) = 0$$

$$\text{Randbedingung: } \text{für alle } t \quad \left. \frac{\partial X_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial X_p}{\partial r} \right|_{r=R} = \beta \cdot (X_{Fl} - X_p|_{r=R})$$

Der effektive Diffusionskoeffizient berechnet sich nach Chang:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_{Agg} \cdot D_{1,2}}{(2 - \varepsilon_{Agg})} \quad \text{Gleichung 49}$$

$$\varepsilon_{Agg} = 1 - \frac{m_F}{\rho_F \cdot (1 - \varepsilon_{Fb})}$$

3. Konvektion:

In diesem Teilschritt wird die Konvektion an der Agglomeratoberfläche und der Massentransport in der Kernströmung im n-ten Abschnitt des Festbettes (Länge: ΔL_{Fb}) berücksichtigt.

$$\varepsilon_{Fb} \cdot \frac{\partial X_{Fl,n}}{\partial t} = \frac{6 \cdot \beta}{d_{Agg}} (1 - \varepsilon_{Fb}) \cdot (X_p|_{r=R} - X_{Fl,n}) + \frac{u}{\Delta L_{Fb}} (X_{Fl,n-1} - X_{Fl,n}) \quad \text{Gleichung 50}$$

$$\text{Anfangsbedingung: } X_{Fl}(r, t=0) = 0$$

$$\text{Randbedingung: } X_{Fl,n}|_{n=1} = 0 \text{ und } X_{Fl,n}|_{n>1} = X_{Fl} > 0$$

Die Leerrohrgeschwindigkeit u ergibt sich aus dem experimentell gemessenen Volumenstrom und der Festbettgeometrie. Der Stoffübergangskoeffizient β wird aus der Sherwood-Zahl gemäß:

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{1,2}}{d_{Agg}} \quad \text{Gleichung 51}$$

berechnet. Die Sherwood-Zahl kann, je nach Strömungsart (turbulent oder laminar) und Geometrie des Reaktors berechnet werden. Alternative Bestimmung von β erfolgen nach [94][95][96]. Dieses Modell wurde mehrfach [11][12][23][97] zur Beschreibung von Extraktionsvorgängen aus Böden angewandt. Hense [98] verwendet die Ansätze von Brunner zur Modellierung der Extraktion von Naturstoffen mittels überkritischer Gase. Firus [11] und Misch [12] verwenden es für die Extraktion von Schwermetallen aus kontaminiertem Boden mit überkritischem Wasser bzw. dem binären System CO_2 und Wasser.

Modell nach Goto

Dieses Modell wurde auch in den Arbeiten aus Dortmund von Schulz, Reiß, Schleußinger, Lütge et al. [99][100][101][102][103] für Bodensanierung durch Hochdruckextraktion mit überkritischem Kohlendioxid eingesetzt.

Die Bodenpartikel besitzen eine Schadstoffkonzentration C_0 und werden als poröse Kugel mit dem Radius R und der Porosität ε_{part} betrachtet. Das unbeladene überkritische Wasser durchströmt das Festbett der Länge L mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit w_e . Für die Modellierung werden folgenden Annahmen getroffen:

- der Prozess ist isotherm
- die Stoffgrößen sind entlang der Reaktorachse konstant
- der radiale Konzentrationsgradient ist zu vernachlässigen

Der Desorptionsprozeß wird in diesem Fall durch die BET-Isotherme beschrieben:

$$\frac{C_s}{C_m} = \frac{K \cdot \frac{C_p}{C_{sat}}}{\left(1 - \frac{C_p}{C_{sat}}\right) \cdot \left[1 + (K-1) \cdot \frac{C_p}{C_{sat}}\right]} \quad \text{Gleichung 52}$$

C_s	Konzentration des Schadstoffes in der Feststoffphase
C_p	Konzentration in der Porenphase
C_{Sat}	Sättigungskonzentration
C_m	Mono Schicht Konzentration
K	BET Konstante

Der einfachste Fall für die Beschreibung des Desorptionsprozesses wäre ein linearer Zusammenhang:

$$C_s = K_{De} \cdot C_p \quad \text{Gleichung 53}$$

wobei $K_{De} = \left(\frac{C_s}{C_p} \right)_{Gl}$ eine Adsorptionsgleichgewichtskonstante ist. Die Anfangsbedingungen

sind:

$$C_s(t=0) = C_{s0}$$

$$C_p(t=0) = C_{p0}$$

Die Massenbilanz des Schadstoffs in der Porenphase lautet:

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad \text{Gleichung 54}$$

Dabei ist ε_p die Porosität der Partikel, D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient und r ($0 \leq r \leq R$) der Partikelradius. Für die Massenbilanz in der Fluidphase gilt Gleichung 55:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + w_e \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \cdot \beta \cdot A_s \cdot (C - C_p|_{r=R}) \quad \text{Gleichung 55}$$

ε ist die Porosität im Festbett, w_e ist die Strömungsgeschwindigkeit im Festbett, D_{ax} ist der axiale Dispersionskoeffizient, β ist der Stoffübergangskoeffizient, A_s ist die Phasengrenzfläche und z ist die Reaktorachse. Für Gleichungen 54 und 55 gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$C(z, t=0) = 0$$

$$C(z=0, t) = 0$$

$$C_0 = \varepsilon_p \cdot C_{p0} + (1 - \varepsilon_p) \cdot C_{s0}$$

Die Randbedingungen sind: $D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$

$$D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial C_p}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta \cdot (C - C_p)_R$$

Der binären Diffusionskoeffizienten wird durch die Gleichung 13 nach Stokes-Einstein berechnet. Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} ergibt sich nach Chang (Gleichung 49) aus dem binären Diffusionskoeffizient, der Porosität und der Tortuosität. Letztere berücksichtigt die Tatsache, daß die Diffusion nicht auf direktem Wege vom Innern der Partikel an die Oberfläche erfolgt. Übliche Werte für die Tortuosität in Böden liegen zwischen 1,3 und 3. Bei niedrigen Porositäten werden deutlich höhere Werte von bis 30 für möglich gehalten [104]. Der Stoffübergangskoeffizient β wird aus der Sherwood-Zahl (Sh) ermittelt. Zahlreiche experimentelle Daten z.B. der Extraktion von Ölen aus verschiedenen pflanzlichen Materialien sind erfolgreich mit diesem Modell korreliert worden [105].

Modell nach Sielschott

Ein anderes Modell ergibt sich durch Umformung der Gleichungen für das analoge Problem des Wärmeübergangs aus einer Kugel. Für das Konzentrationsfeld $C=C(r,t)$ folgt:

$$\frac{C}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \cdot \frac{\sin\left(\mu_n \cdot \frac{r}{R}\right)}{\mu_n \cdot \frac{r}{R}} \cdot e^{-\mu_n^2 \cdot Fo} \right] \quad \text{Gleichung 56}$$

Mit: $Bi = \frac{\beta \cdot R}{D} \rightarrow \text{Biotzahl}$

$$Fo = \frac{D \cdot t}{R^2} \rightarrow \text{Fourierzahl}$$

$$A_n = \frac{2 \cdot (\sin \mu_n - \mu_n \cdot \cos \mu_n)}{\mu_n - \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n} \rightarrow \text{Entwicklungskoeffizient}$$

$$\mu \cdot \cot \mu = 1 - Bi \rightarrow \text{Eigenwertgleichung}$$

Die mittlere Konzentration C_m ergibt sich durch Integration über den Radius r:

$$\frac{C_m}{C_0} = \frac{\int_0^R \frac{C}{C_0} 4\pi r^2 dr}{\int_0^R 4\pi r^2 dr} \quad \text{Gleichung 57}$$

Wird das Integral aus Gleichung 57 in Gleichung 56 eingesetzt, ergibt sich nach Umstellung folgender Ausdruck für die mittlere Konzentration:

$$\frac{C_m}{C_0} = 6 \cdot Bi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{e^{-\mu_n^2 \cdot Fo}}{\mu_n^2 [\mu_n^2 + Bi(Bi-1)]} \right\} \quad \text{Gleichung 58}$$

Für das Modell werden zwei Grenzfälle betrachtet:

- Grenzfall 1: der Diffusionswiderstand ist vernachlässigbar und
- Grenzfall 2: der Stoffübergangswiderstand wird nicht berücksichtigt.

Für den ersten Fall erhält man die mittlere Konzentration C_m aus folgender Stoffübergangsgleichung:

$$\frac{C_m}{C_0} = \exp\left(-3 \frac{\beta}{R} t\right) \quad \text{Gleichung 59}$$

Im zweiten Fall gilt die Diffusionsgleichung:

$$\frac{C_m}{C_0} = \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{R^2} t} \quad \text{Gleichung 60}$$

Bricht man die Reihe der Gleichung 60 nach dem ersten Glied ab, entsteht der Ausdruck:

$$\frac{C_m}{C_0} = \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 D}{R^2} t} \quad \text{Gleichung 61}$$

Die Gleichung 61 stellt eine Gerade dar, wenn $\ln(C_m/C_0)$ über der Zeit t aufgetragen wird. Die Gerade hat eine Steigung von $-\pi^2 D/R^2$ und eine Ordinatenabschnitt von $\ln(6/\pi^2)$. In [106] wurde das Modell modifiziert, um den Einfluß der Schadstoffverteilung zu bestimmen. Der Extraktionsvorgang wird in zwei Phasen unterteilt, die zum Zeitpunkt $t=t^*$ ineinander übergehen. Die erste Extraktionsphase ($t < t^*$) wird durch den Stoffübergangskoeffizienten β bestimmt, die Konzentration des Schadstoffes im Fluid geht gegen Null. Der sich ergebende Konzentrationsverlauf lautet:

$$\frac{C - C_i}{C_0 - C_i} = \exp\left(-3 \cdot \frac{\beta}{R} \cdot t\right) \quad \text{Gleichung 62}$$

Ab dem Zeitpunkt t^* , der durch die Bedingung $C_a(t^*) = C_i$ definiert ist, wird zusätzlich der Diffusionskoeffizient D im Inneren der Partikel berücksichtigt. Die analytische Lösung des Problems des Stoffübergangs für $t > t^*$ lautet:

$$\frac{C_m}{2C_i} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \left[R \cdot \frac{\beta}{D} \cdot \frac{1}{(\mu_n)^2} e^{-\frac{\mu_n^2 \cdot D(t-t^*)}{R^2}} \frac{\left(\mu_n^2 + \left(R \frac{\beta}{D} - 1 \right)^2 \right)}{\left(\mu_n^2 + R \cdot \frac{\beta}{D} \cdot \left(R \cdot \frac{\beta}{D} - 1 \right) \right)} \sin(\mu_n) F \right] \quad \text{Gleichung 63}$$

$$\text{wobei: } F = \frac{\sin(\mu_n)}{(\mu_n)^2} - \frac{\cos(\mu_n)}{(\mu_n)}$$

Die Ermittlung von t^* und C_i (bzw. C_a) muß dabei iterativ unter Anpassung an die Messwerte erfolgen. Der Stoffübergangskoeffizient β wird aus den Messwerten der ersten Extraktionsphase bestimmt, der Diffusionskoeffizient D aus den Werten der zweiten Extraktionsphase. Das eben beschriebene Modell wurde an zahlreichen experimentellen Ergebnissen von überkritischen Extraktionen verschiedener realer Proben (Boden, Kunststoff, Naturstoff) angewandt. Die vom Modell beschriebenen Kurven zeigen teils deutliche Abweichungen von den experimentell erhaltenen Kurven. Als Erklärung werden folgende Gründe angegeben:

- die Abweichung der Partikel von der idealen Kugelform
- die Vermutung, daß der Schadstoff im Wesentlichen an der Oberfläche der Partikel adsorbiert ist und nicht im Inneren der Partikel vorliegt.

Dieses Modell wurde auch in [25] zur Beschreibung des Extraktionsvorganges von organischen Schadstoffen aus Böden angewandt. Dabei konnten die Messwerte nicht mit den Modelldaten korreliert werden. Eine ausführliche Anwendung des Modells auf Extraktionen organischer Schadstoffe aus Böden erfolgt in [107]. Aber auch dort konnte das Modell nach Sielschott die Versuchsergebnisse nur unzureichend beschreiben.

Modell nach Reverchon

Das Modell wurde für die Naturstoffextraktion [108] entwickelt und enthält die folgenden Annahmen:

- keine chemische Reaktionen
- die Stoffgrößen sind entlang der Reaktorachse konstant
- der radiale Konzentrationsgradient ist zu vernachlässigen

Für die Massenbilanz in der Fluidphase gilt folgende Gleichung:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{Gleichung 64}$$

Dabei ist:

- c Konzentration in der Fluidphase
- q Konzentration in der Feststoffphase
- ε Festbett Porosität
- D_{ax} axialer Dispersionskoeffizient
- u Leerohrgeschwindigkeit

Die Gleichung 64 beschreibt die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Fluidbeladung von der Veränderung der Partikelbeladung im Festbett. Sie gilt allgemein und unabhängig von der Art des Stoffüberganges aus den Partikeln. Die Massenbilanz in der Feststoffphase ergibt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\beta_f \cdot A_s \cdot (c^* - c) \quad \text{Gleichung 65}$$

β_f ist der Stofftransportkoeffizient, A_s ist die spezifische Oberfläche und c^* ist die Gleichgewichtskonzentration. Der Konzentrationsgradient $(c^* - c)$ ist auf die Fluidseite bezogen. Wird der Konzentrationsgradient auf die Feststoffseite bezogen, dann gilt für den äußeren Stofftransport folgende Gleichung:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\beta_s \cdot A_s \cdot (q - q^*) \quad \text{Gleichung 66}$$

Für die Gleichgewichtskonzentration c^* wird folgende einfache lineare Adsorptions-Isotherme (Freundlich-Isotherme mit $n=1$) eingesetzt.

$$q = K_{De} \cdot c^* \quad \text{Gleichung 67}$$

Bzw.

$$c^* = \frac{1}{K_{De}} \cdot q \quad \text{Gleichung 68}$$

K_{De} ist eine Gleichgewichtskonstante. Die Anfangsbedingungen sind:

$$c(z, t = 0) = 0$$

$$q(z, t = 0) = q_0$$

$$u \cdot c(0, t) - D_{ax} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

Die Randbedingungen lauten:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=L} = 0$$

Das Modell nach Reverchon beinhaltet drei Parameter, den Stofftransportkoeffizient β_f oder β_s , den axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} und die Gleichgewichtskonstante K_{Gl} oder K_{De} .

Modell nach Tan und Liou

Tan und Liou [109] haben ein einfaches mathematisches Modell zur Beschreibung der Desorption von Ethylacetat aus beladener Aktivkohle mittels überkritischen Kohlendioxids entwickelt. Es erfolgt eine Massenbilanz in der Fluidphase unter Vernachlässigung der axialen Dispersion. Es gilt die Gleichung 64 mit der Annahme von $D_{ax} = 0$. Die Massenbilanz in der Feststoffphase wird durch eine chemische Reaktion erster Ordnung (lineare Desorption) ausgedrückt. Es gilt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_{De} \cdot q \quad \text{Gleichung 69}$$

K_{De} bezeichnet die Geschwindigkeit der Desorption. Im Gegensatz zu dem Modell von Reverchon hat das Modell nach Tan und Liou nur einen Parameter, die Desorptionsgeschwindigkeit K_{De} . Vereinfacht erfolgt die Anpassung von K_{De} an die experimentellen Messwerte zur Beschreibung des Extraktionsvorganges.

Die Anwendung der oben dargestellten Modelle hat folgende Vorteile:

- einfache Darstellung der Stofftransportmechanismen
- wenige Parameter
- größtenteils nur ein Anpassungsparameter (Desorptionskoeffizient)
- einfache Handhabung der Gleichungen

Es existieren in der Literatur zahlreiche weitere Modellvorschläge, die größtenteils den hier vorgestellten Ansätzen folgen.

2.3.2 Multiphysikalisches Modell und Umsetzung mit FEMLAB

Auf dem Markt sind verschiedene leistungsstarke Tools, wie Ansys, Fluent oder Femlab zur Beschreibung von Strömungs- und Stofftransportvorgängen mit komplexen Gleichungssystemen verfügbar. Die hier eingesetzte Version Femlab 3.0a ist eine Software zur Simulation von physikalischen Phänomenen, für Machbarkeitsstudien, Design- und Modelloptimierung bei wissenschaftlichen oder technischen Fragestellungen. Mit Femlab lassen sich ein bis drei dimensionale Simulationen auf Basis der finite Elemente Methode durchführen. Als Weiterentwicklung der bekannten Matlab pde toolbox basiert Femlab auf C++ und Java. Das hier eingesetzte Chemical Engineering Modul bietet Möglichkeiten, Verfahren und Prozesse auf dem Gebiet der Chemietechnik zu simulieren. Basis dafür bilden Energie-, Impuls- und Massenbilanzen kombiniert mit chemischen Reaktionstermen, wobei eine gleichzeitige Berechnung von stark nichtlinearen, gekoppelten Differentialgleichungen möglich ist. Integrierte CAD tools zur Darstellung komplizierter Geometrien, automatische und adaptive Gittererzeugung sowie die Möglichkeit der Kopplung unterschiedlicher Bilanzräume, z.B. Mikro- und Makrodimension, die in unterschiedlichen Koordinatensystemen definiert sein können und vielfältige Möglichkeiten der Visualisierung der berechneten Ergebnisse stellen weitere Vorteile dar.

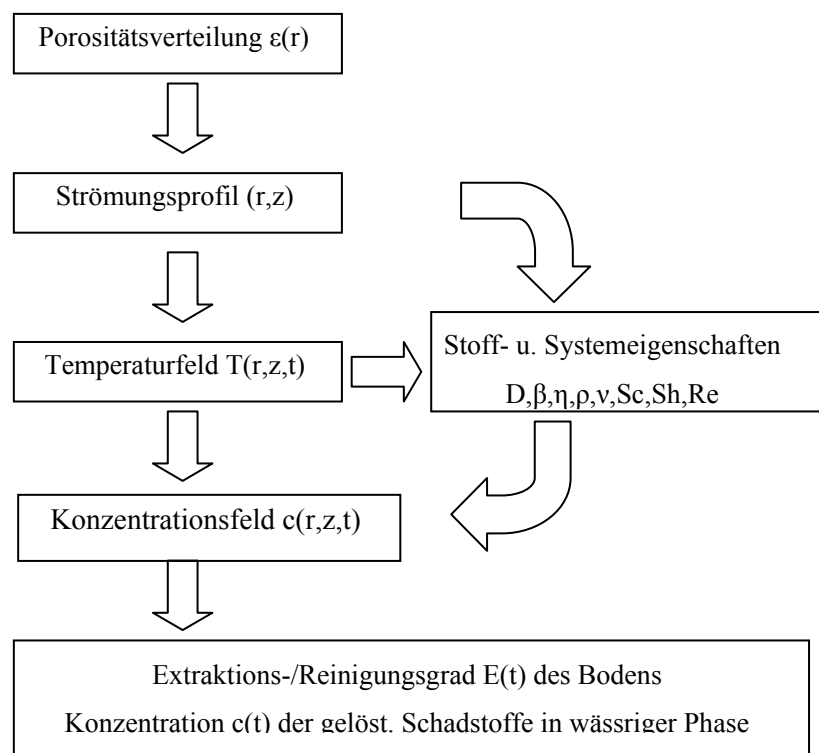


Abbildung 17: Modellkopplung

Die im vorherigen Kapitel dargestellten Modellansätze verbindet die Annahme konstanter Stoffgrößen entlang der Reaktorachse. In Auflösung dieser Annahme entsteht ein multiphysikalisches Modell zur Beschreibung des Extraktionsprozesses. Es werden 3 Modelle gekoppelt:

- ein Strömungsmodell zur Berechnung eines Geschwindigkeitsfeldes,
- ein thermisches Modell zur Berechnung einer Temperaturverteilung
- ein Stofftransportmodell zur Berechnung der Konzentrationsverteilung.

Für die Simulation der Laborversuche wird im Maßstab 1:1 gerechnet, d.h. geometrische Daten sind direkt übertragbar. Für die Berechnung der Geschwindigkeits- und der Temperaturverteilung wird 2d rotationssymmetrisch um die Mittelachse (Abbildung 18) gerechnet. Die Berechnung der Konzentrationsverteilung erfolgt in zwei Koordinatensystemen, zum einen der Reaktormaßstab und zum anderen der Partikelmaßstab (Abbildung 19). Das Geschwindigkeitsfeld wird für den Reaktor berechnet. Das thermische Modell wird, unter Berücksichtigung von Konvektion, Konduktion und Wärmeübergang von der Reaktorwand für den Reaktor gerechnet.

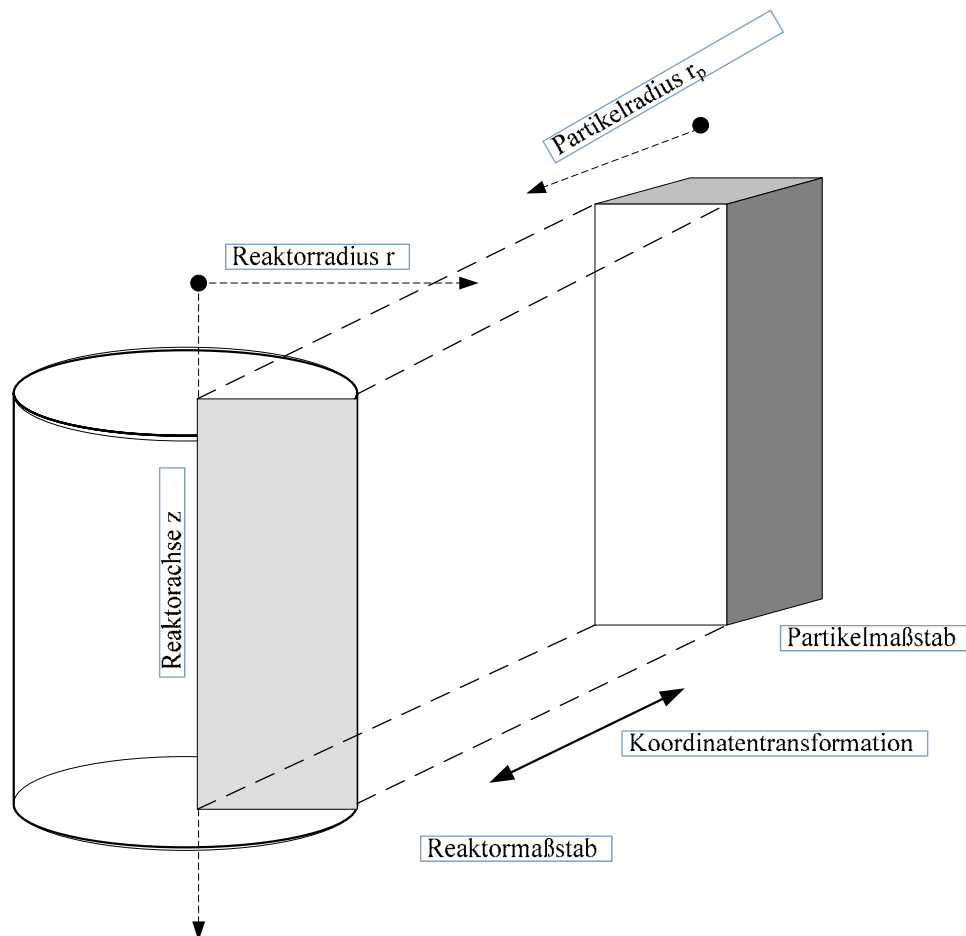


Abbildung 18: Prinzip Modellierung 2 Maßstäbe

Die Ergebnisse der thermischen Berechnungen werden auf den Partikelmaßstab projiziert. Unter Berücksichtigung von Geschwindigkeit und Temperatur werden im Partikelmaßstab die Desorptions- und Diffusionsgleichungen gelöst. Die Projektionsfläche entspricht der für die Gesamtheit aller Partikel zur Verfügung stehenden Stoffaustauschfläche. Die Ergebnisse werden zurücktransformiert in den Reaktormaßstab und zur Lösung der Konvektionsgleichung für das Stofftransportmodell eingesetzt.

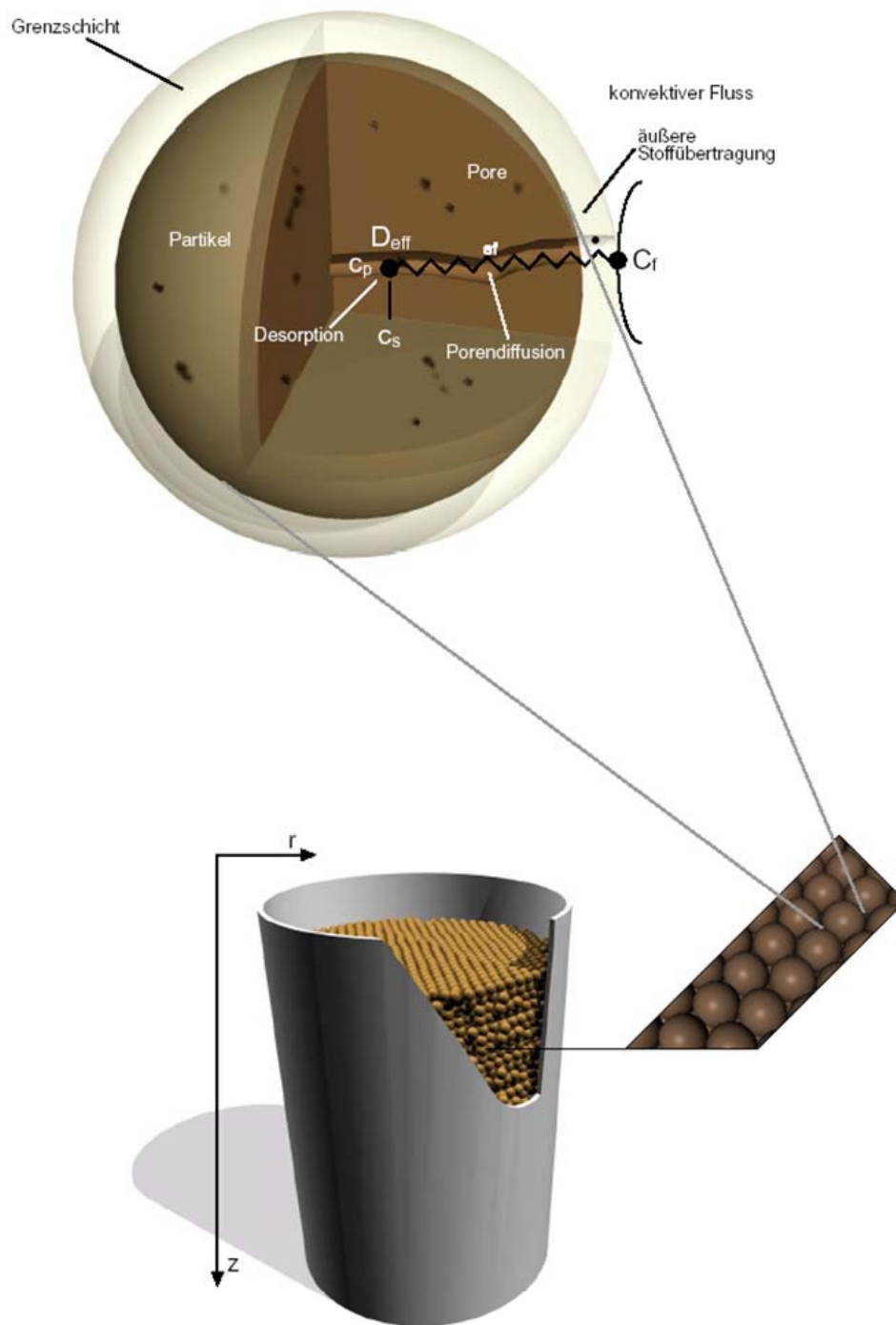


Abbildung 19: Modellschema

Strömungsmodell

Das Strömungsfeld wird über eine um den Brinkman Term erweiterte Darcy Gleichung beschrieben:

$$\rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\eta}{\kappa \cdot u} = \nabla \cdot [p \cdot \mathbf{I} + \eta \cdot (\nabla u + (\nabla u)^T)] \quad \text{Gleichung 70}$$

oder umformuliert:

$$\rho \cdot \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\eta}{\kappa} \cdot u = \text{grad} p + \eta \cdot \Delta u + u \cdot \text{grad} u \quad \text{Gleichung 71}$$

Diese Impulserhaltungsgleichung wird durch die zugehörige Massenerhaltungsgleichung oder Kontinuitätsgleichung ergänzt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot u) = 0 \quad \text{Gleichung 72}$$

Die Anfangs- und Randbedingungen werden wie folgt definiert:

Tabelle 9: Anfangs- und Randbedingungen Strömungsmodell

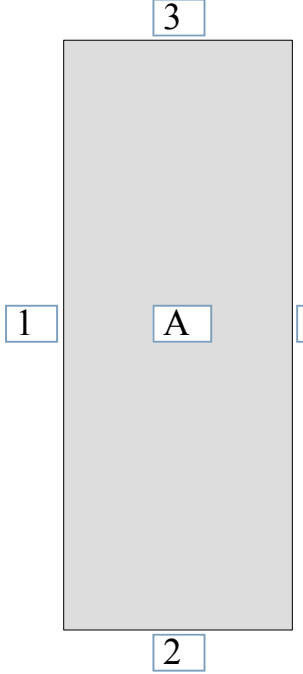
Rand	Definition	Reaktorquerschnitt 
1	Mittelachse Reaktor, Symmetriebedingungen	
2	Reaktorausgang, Ausflußrand, Ausflußbedingungen $p = p_{out}$	
3	Reaktoreingang, Einflußrand, Einflußbedingungen $u_0(r) = u_{in}$, Reaktorradius $v_0(z) = v_{in}$, Reaktorachse verschiedene Einstromprofile können definiert werden	
4	Reaktorwand, kein Fluß, isolierte Wand	
A	Materialparameter als Konstanten oder temperaturabhängige Funktionen $\rho = \rho_{H_2O}$ $\eta = \eta_{H_2O}$, $\kappa = \kappa_{Boden}$, Permeabilität, Materialparameter des Bodens	

Tabelle 9: Anfangs- und Randbedingungen Strömungsmodell

$u(t_0) = 0$	Startbedingung Strömungsgeschwindigkeit in Richtung r
$v(t_0) = 0$	Startbedingung Strömungsgeschwindigkeit in Richtung z
$p(t_0) = 0$	Startbedingung Druck

Thermisches Modell

Für das thermische Modell wurden Konvektion und Konduktion berücksichtigt. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\delta_{ts} \cdot \rho \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \bullet (-\lambda_{H_2O} \nabla T + \rho \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot T \cdot u_{eff}) = Q \quad \text{Gleichung 73}$$

Die Anfangs- und Randbedingungen werden wie folgt definiert:

Tabelle 10: Anfangs- und Randbedingungen thermisches Modell

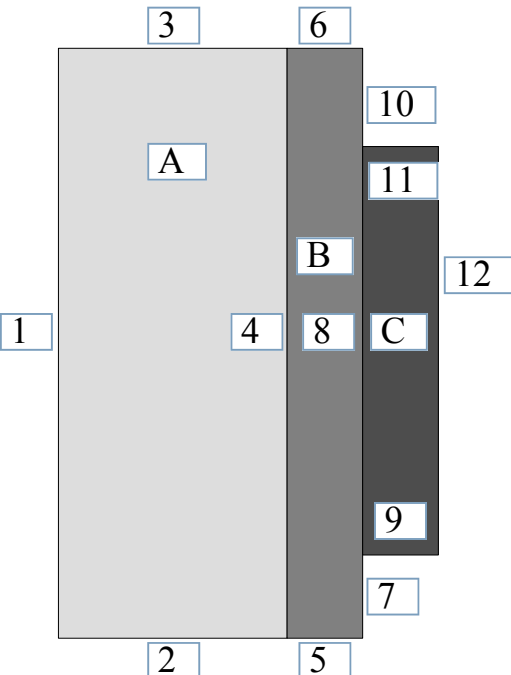
Rand	Definition	<div>Reaktorquerschnitt</div> 
1	Mittelachse Reaktor, Symmetriebedingungen	
2	Reaktorausgang, Ausflußrand, konvektive Ausflußbedingungen,	
3	Reaktoreingang, Einflußrand, Einflußbedingungen $q_0 = \rho_{H_2O} \cdot c_{p_{H_2O}} \cdot T \cdot V$	
4	Wärmeübergang	
5-7	thermisch isoliert	
8	Wärmeübergang	
9-11	thermisch isoliert	
12	Wandheizung, Vorgabe Wärmestrom oder Wandtemperatur $T_0=T_{Versuch}$	

Tabelle 10: Anfangs- und Randbedingungen thermisches Modell

A	Reaktorzone thermische Konduktivität $\kappa \text{ (isotropic)} = \kappa_{H_2O}$, $\rho = \rho_{H_2O}$, $c_p = c_{pH_2O}$, $\delta_{ts} = 1$ $Q=0$, keine Wärmequelle im Reaktor und Startbedingung $T(t_0) = 293,15 \text{ K}$
B	Reaktorwand $\kappa \text{ (isotropic)} = \kappa_{Wand}$, $\rho = \rho_{Wand}$, $c_p = c_{pWand}$, $Q=0$, keine Wärmequelle
C	Wandheizung $\kappa \text{ (isotropic)} = \kappa_{Heizung}$, $\rho = \rho_{Heizung}$, $c_p = c_{pHeizung}$, $Q = Q_{Heizung}$ oder $T = T_{Heizung}$

Stofftransportmodell

Der prinzipielle Ansatz des Stofftransportmodelles sowie zugehörige Nomenklatur sind in Abbildung 19 dargestellt. Es wird im ersten Schritt von einem Lösen der Schadstoffe aus dem Partikelinneren und einer Desorption in den Porenraum bzw. an die Partikeloberfläche ausgegangen. Dieser Desorptionsprozess kann durch unterschiedlichste Desorptionsisothermen beschrieben werden. Für die Modellrechnungen wurde eine Henry Isotherme angesetzt. Damit ergibt sich:

$$c_s = K_{De} \cdot c_p \quad \text{Gleichung 74}$$

Anschließend wird der gelöste Schadstoff diffusiv aus den Poren an die Partikeloberfläche transportiert. Dieser Diffusionsprozess wird beschrieben durch:

$$\varepsilon_{Part} \cdot \frac{\partial c_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} - (1 - \varepsilon_{Part}) \cdot \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad \text{Gleichung 75}$$

Der Abtransport des gelösten Schadstoffes erfolgt über Konvektion. Dieser Stofftransport durch die Partikelgrenzschicht in die fluide Phase wird nach Gleichung 76 beschrieben.

$$\varepsilon_{eff} \frac{\partial c_f}{\partial t} + u_{eff} \frac{\partial c_f}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_f}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon_{eff}) \cdot \beta \cdot A_s [c_f - c_p|_{r=R}] \quad \text{Gleichung 76}$$

Dabei gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$c_f(z, t=0) = 0$$

$$c_f(z=0, t) = 0$$

$$c_0 = \varepsilon_{Part} \cdot c_{p0} + (1 - \varepsilon_{Part}) \cdot c_{s0}$$

und Randbedingungen:

$$D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial c_p}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

$$D_{eff} \cdot \left(\frac{\partial c_p}{\partial r} \right)_{r=R} = \beta \cdot (c_f - c_p)_R$$

Die Anfangs- und Randbedingungen für die beiden Geometrien Reaktor und Partikel sind nochmals in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 11: Anfangs- und Randbedingungen Stofftransportmodell Reaktorgeometrie

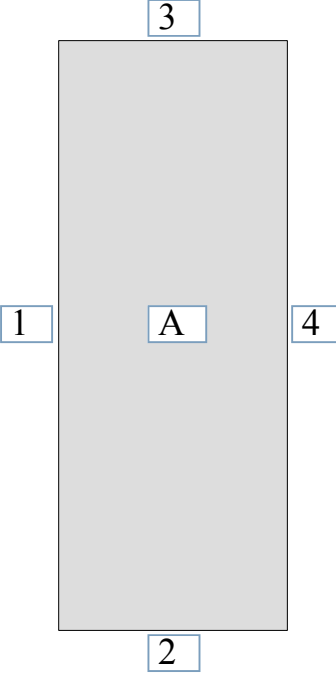
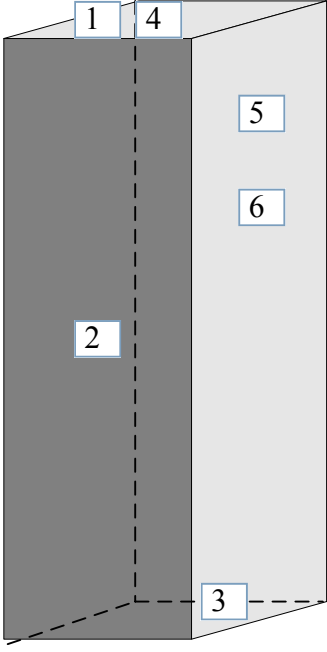
Rand	Definition	Reaktorquerschnitt 
1	Mittelachse Reaktor, Symmetriebedingungen $N = -D\nabla c_f + c_f \cdot u$	
2	Reaktorausgang, Ausflußrand, Konvektive Ausflußbedingungen $N = -D\nabla c_f$	
3	Reaktoreingang, Einflußrand, Einflußbedingungen $c_f = c_{f0}$	
4	Reaktorwand, kein Stofftransport, isolierte Wand	
A	Materialparameter als Konstanten oder temperaturabhängige Funktionen ε_{eff} , D_{ax} (isotropic), u_{eff} , R als Reaktionsrate zur Desorptionskopplung $R = -(1 - \varepsilon_{eff}) \cdot \beta \cdot A_s \cdot (c_f - c_p)_R$	

Tabelle 12: Anfangs- und Randbedingungen Stofftransportmodell Partikelgeometrie

Rand	Definition	Partikelgeometrie
1	Quader Mantelfläche, isoliert kein Stoffübergang	
2	Stoffaustauschfläche, Grenzschicht des Partikel bzw. Grenzschicht über Summe aller Partikel $N_0 = \beta \cdot (c_f - c_p)_R$	
3-6	Quader Mantelflächen, isoliert kein Stoffübergang	
A	Materialparameter $D(isotropic) = \frac{D_{eff}}{r_{Partikel}^2}$ $\delta_{ts} = \varepsilon_{Partikel} + K_{De} \cdot (1 - \varepsilon_{Partikel})$ $R = \nabla(-D\nabla c_p + c_p \cdot u)$	

3 Versuchsanlage und Versuchsdurchführung

Eine systematische Untersuchung der Einflußparameter auf das Extraktionsergebnis wurde für die in Tabelle 13 zusammengefassten Werte durchgeführt. Auf eine Variation des Druckes wurde verzichtet, da wie in Abbildung 7 (Dielektrizitätskonstante) beispielhaft dargestellt der Temperatur- den Druckeinfluß auf das Lösungsverhalten überlagert. Die Bodenart wurde variiert, um den Einfluß unterschiedlicher Mineral- bzw. Salzzusammensetzungen, unterschiedlicher Organikanteile und unterschiedlicher Porenstrukturen zu ermitteln.

Tabelle 13: Versuchsparemeter

Parameter	
Temperatur [°C]	300, 340, 400
Volumenstrom [ml/min]	5, 10, 15, 20
Körngröße	fein, mittel, grob und Mischprobe
Boden	6 verschiedene Bodenstrukturen
Druck	250 bar
Kontamination	real und künstlich kontaminiert

Im Ergebnis dieser Parametervariationen wurde der in Tabelle 14 dargestellte Bereich der dimensionslosen Kennzahlen untersucht.

Tabelle 14: Untersuchungsbereich der dimensionslosen Kennzahlen

Kennzahl		Bereich
Reynolds Zahl	Re	$0,3 \leq Re \leq 6,5$
Schmidt Zahl	Sc	$6 \leq Sc \leq 15$
Sherwood Zahl	Sh	$0,2 \leq Sh \leq 3,5$
Peclet Zahl	Pe	$0,1 \leq Pe \leq 0,5$

3.1 Anlage und Versuchsbeschreibung

Im Folgenden werden der Aufbau und die Funktionsweise der eingesetzten Versuchsanlage beschrieben. Als Solvent, wurde aufgrund der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Abnahme der Salzlöslichkeit im nahe- und überkritischen Zustand entionisiertes Wasser eingesetzt. Es wur-

de der in Abbildung 20 dargestellte Druckreaktor eingesetzt. Der Reaktor besteht aus einem Druckrohr mit Aufschraubflansch und Deckel. Aufgrund der entstehenden aggressiven, anorganischen Säuren ist der Reaktor aus einer korrosions- und temperaturbeständigen Nickelbasislegierung gefertigt. Ober- und Unterseite sind mit Fritten ausgerüstet. Diese Fritten sollen zum einen den Austrag von Feinstpartikeln aus dem Festbett verhindern, zum andern sollen sie eine gleichmäßige radiale Verteilung des Fluides beim Eintritt in das Festbett gewährleisten. Die geometrischen und betriebstechnischen Daten des Reaktor sind in Abbildung 20 zusammengestellt.

Durchmesser [mm] 35,5

Fläche [mm²] 989,8

Höhe [mm] 121

Volumen [ml] 120

Max-Betriebsdruck [bar] 400

Max-Betriebstemperatur [°C] 400

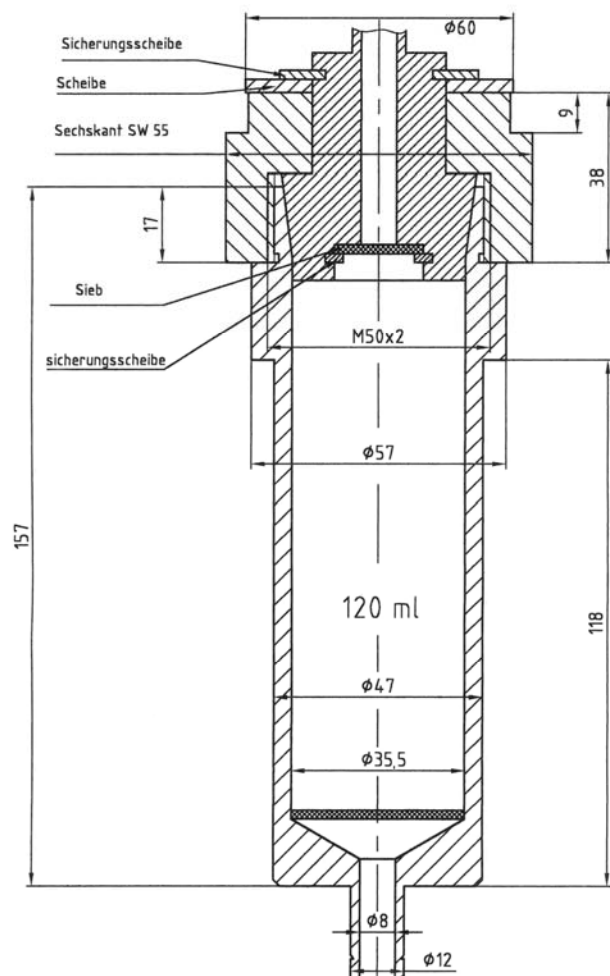


Abbildung 20: Geometrische und Betriebstechnische Daten des Reaktors

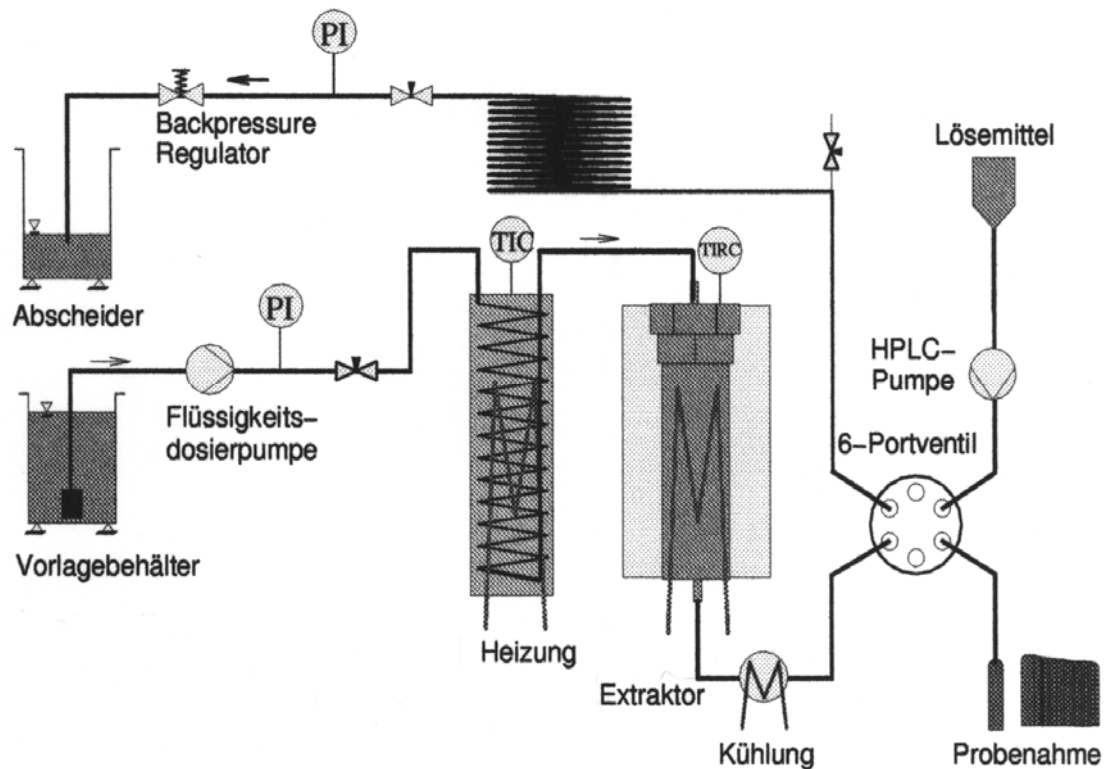


Abbildung 21: Versuchsanlage [25]

Versuchsdurchführung

Es wurde eine nichtisotherme Versuchstechnik angewandt. Die Bodenschüttung wurde langsam aufgeheizt und von Wasser unter konstantem Druck kontinuierlich durchströmt. Dabei wurden die Bildungsgeschwindigkeiten von Extrakt und deren integrale Ausbeuten bei verschiedenen Extraktionsbedingungen gemessen.

Im Detail (Abbildung 21) wurde das destillierte Wasser mit einer Flüssigkeitsdosierpumpe bei gegebenem Volumenstrom auf einen bestimmten Druck gebracht und dann in einem elektrischen Vorheizer auf die vorgegebene Temperatur erwärmt. Das erwärmte Wasser durchströmt den Festbettreaktor von oben nach unten. Zusätzlich wurde der Reaktor mit einer elektrischen Mantelheizung temperiert. Nach Verlassen des Reaktors wurde das mit Schadstoffen beladene Wasser mit Hilfe eines Luftkühlers auf unter 100 °C abgekühlt. Für jeden Versuch wurden 10 g lufttrockenes Bodenmaterial in den Reaktor eingebracht. Die Bodenprobe wurde mit destilliertem Wasser suspendiert, um eine gleichmäßige Verteilung der Bodenpartikel im destillierten Wasser zu gewährleisten. Gleichzeitig sollte damit Kanalbildung und/oder unvollständige Durchströmung vermieden werden. Nach Schließen des Reaktors wurde die Anlage auf Druck gebracht und auf ihre Dichtheit überprüft. Dazu wurde das Festbett mit destilliertem Wasser

bei Druck, aber Umgebungstemperatur durchströmt. Bei Anlagendichtheit wurde der Volumenstrom unterbrochen und der Reaktor mittels Reaktorheizung und Vorheizung erwärmt. Nach Erreichen einer Temperatur von ca. 170 °C wurde mit der Durchströmung begonnen. Das beladene Wasser wurde, nach dem Entspannen in einem Auffangbehälter gesammelt. Die Aufrechterhaltung des Drucks im Reaktor wurde über einen Hinterdruckregler gewährleistet. Für die Probenahme wurde das beladene Wasser nach Verlassen des Reaktors und vor Eintritt in das Sechswegeventil auf unter 100 °C gekühlt. Die Probenahme erfolgte im Sechswegeventil mittels 1 ml Isopropanol, das mit einer HPLC-Pumpe durch die Probeschleife transportiert wurde. Anschließend wurde die Schleife mit Isopropanol gespült. Die wässrigen Proben wurden alle 2 Minuten entnommen. Die Bodenproben wurden solange extrahiert bis die Fluidproben klar waren (Abbildung 22).



Abbildung 22: Färbung der Extraktionsproben

Die Versuche bestanden jeweils aus einer instationären Aufheizphase und einer stationären Endphase (konstante Temperatur). Die gelb bis braun gefärbten Fluidproben sowie der starke Geruch waren nur bei der Extraktion von real kontaminierten Böden festzustellen. Der intensive Geruch könnte auf Schwefelverbindungen zurückzuführen sein. Am Ende des Versuchs wurde die Anlage entspannt und abgekühlt. Zur Reinigung wurden das Sechswegeventil und die Leitungen nach jedem Versuch zuerst mit Isopropanol und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die Masse der extrahierten Bodenprobe wurde zurückgewogen. Der Druckverlust über dem Reaktor betrug 5 bis 10 bar. Aufgrund auftretender Verstopfungen an dem Sechswegeventil stieg zeitweise der Druck stark an und einige Versuche mussten abgebrochen werden. Dies trat zumeist bei den Extraktionsversuchen der Feinkornfraktion auf.

Zur Überprüfung der Berechnung der Strömungsverhältnisse im Festbett wurden Verweilzeitmessungen durchgeführt. Als Tracer wurde salzhaltiges Wasser bekannter Leitfähigkeit eingesetzt. Der mit Boden, einer Schüttung unterschiedlicher Korngröße befüllte Reaktor

wurde zunächst mit destilliertem Wasser durchströmt. Zur Aufnahme der Verweilzeitkurve wurde dann ($t=0$) die Tracerkomponente in das System eingebracht und durchströmte das Festbett. Für die Speicherung der Leitfähigkeitsmesswerte wurde ein Datenlogger ALMEMO der Fa. Ahlborn eingesetzt. Die Messwerte wurden alle 2 Sekunden gemessen und gespeichert. Die Verweilzeitmessungen wurden sowohl an trocken als auch feucht eingesetztem Bodenmaterial durchgeführt. Die Abbildung 23 zeigt die Verweilzeitkurve für die Mittelnkornfraktion ($x_p=525\text{ }\mu\text{m}$) bei einem Volumenstrom von 15 ml/min.

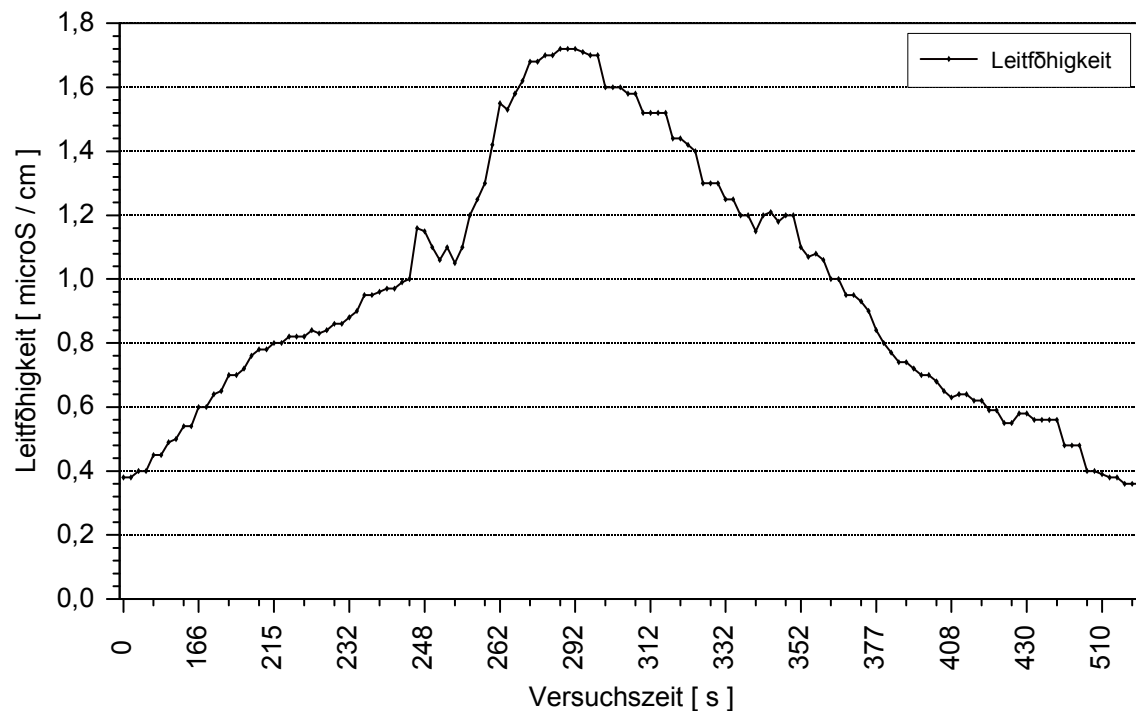


Abbildung 23: Verweilzeitkurve

Die Bodenprobe wurde trocken und leichtverdichtet in den Reaktor eingebaut. Anhand der Bestimmung der Leitfähigkeit des Wassers in Abhängigkeit von der Zeit ergibt sich eine Verweilzeit von 289 s. Die effektive Porosität wurde nach Gleichung 77 bestimmt

$$\varepsilon_{eff} = \frac{t_{leer}}{t_{voll}} \quad \text{Gleichung 77}$$

Mit $t_{voll}=289\text{ s}$ und $t_{leer}=102\text{ s}$ ergibt sich für den dargestellten Versuch eine effektive Festbettporosität von 0,35. Nach Versuchsende und bei Ausbau der Bodenprobe wurden noch trockene Bereiche in der Bodenschüttung gefunden, was auf eine unvollständige Durchströmung des Festbettes hinweist und den kleinen Wert, im Vergleich zu über mehreren Versuchen gemittelten Werten für die Festbettporosität begründet. Der, wie unter Versuchsdurchführung beschrieben, feuchte Einbau des Bodens in den Reaktor soll Kanalströmungen, Randgängigkei-

ten und unvollständige Durchströmungen verringern bzw. vermeiden. Durchschnittliche gemessene effektive Festbettporositäten lagen im Bereich 0,365 bis 0,38 und korrelieren mit, nach Gleichung 78 berechneten Werten. Für weitere Anwendungen innerhalb der Modellierung des Extraktionsprozesses wurden die nach Gleichung 78 [110] bestimmten effektiven Porositäten verwendet.

$$\varepsilon = 0,375 + 0,34 \cdot \frac{\bar{x}_p}{d_R} \quad \text{Gleichung 78}$$

Tabelle 15: Bestimmung der effektiven Festbettporositäten

Korngrößenklasse in μm	\bar{x}_p in μm	Festbettporosität ε
fein 0-250	125	0,3762
mittel 250-800	525	0,3800
grob 800-6300	1000	0,3846

3.2 Charakterisierung der Bodenproben

Die Partikelgrößenverteilungen ausgewählter Böden wurde im akkreditierten Prüflabor Partikelmessetechnik des Institutes für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg bestimmt. Die Durchführung der Siebanalyse erfolgte mit einer Siebmaschine VIBRO Tronic der Firma Retsch. Es wurden neun Siebe mit einem Siebdurchmesser von 200 mm und einer Siebhöhe 50 mm eingesetzt. Die Abstufung der Korngrößenklassen ist aus Abbildung 24 zu entnehmen. Da in die Reynoldszahl der Partikeldurchmesser eingeht, musste ein repräsentativer Durchmesser für die untersuchten Bodenproben gefunden werden. Dazu wurde die statistische Auswertung der Siebanalyse (siehe Anhang) benutzt. Um einen möglichst repräsentativen Korndurchmesser zu erhalten, wurde jeweils die mittlere Korngröße einer Kornklasse ermittelt:

$$d_{class,i} = \frac{OG_{class,i} + UG_{class,i}}{2} \quad \text{Gleichung 79}$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Partikeldichte für alle Partikelgrößen einheitlich ist, wurden die Werte mit dem jeweiligen Masseanteil multipliziert und aufsummiert:

$$\bar{d}_p = \sum_{i=1}^n d_{class,i} \cdot \text{Masseanteil}_i / 100 \quad \text{Gleichung 80}$$

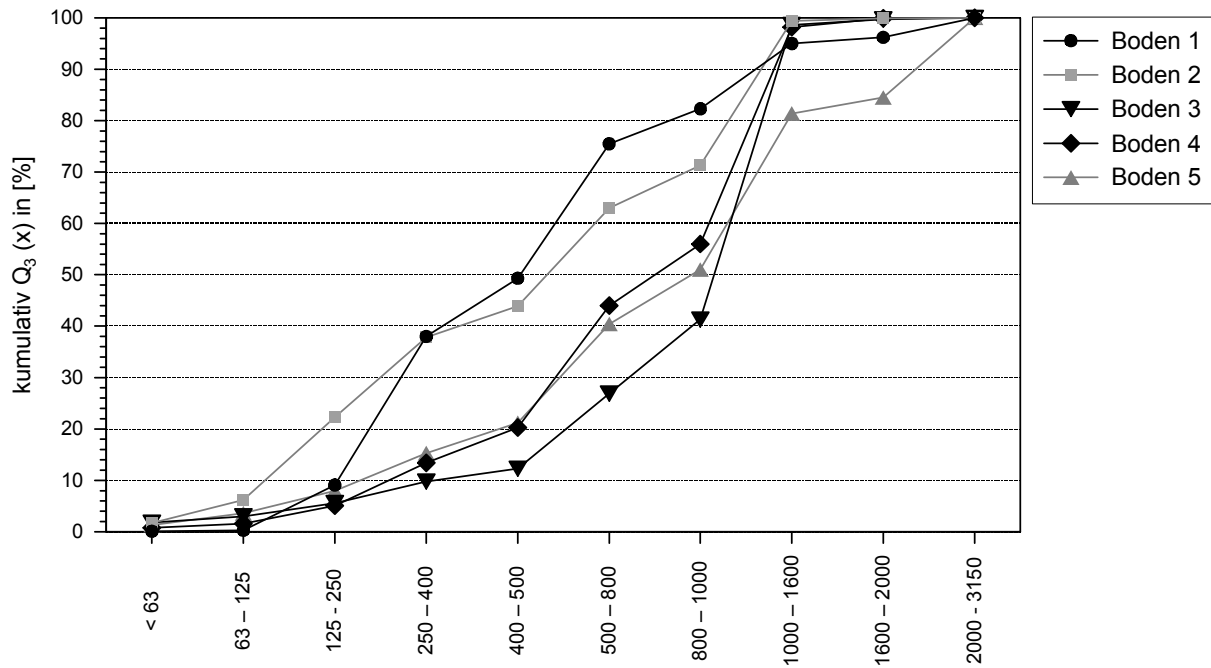


Abbildung 24: Partikelgrößenverteilungsfunktion

In Veränderung zu Vorarbeiten [25] wurde der Korngrößenbereich der für die Versuche eingesetzten Bodenproben enger eingegrenzt, um einen Einfluß der Korngröße besser ermitteln zu können.

Zur weiteren Charakterisierung der Böden wurde eine Bestimmung des

- Wassergehaltes mit dem Gerät Brabender der Fa. Mytron bei 105 °C nach DIN 18121
- Aschegehaltes bei 815 °C nach DIN 51719
- Organikgehalt bei 500 °C nach DIN 18128

durchgeführt. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 16 zusammengefasst.

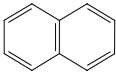
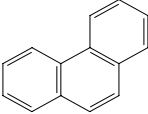
Tabelle 16: Analyse des Bodenmaterials

Probe	Wassergehalt [%]	Organikgehalt [%]	Aschegehalt [%]
Boden 1	0,72	0,26	0,44
Boden 2	1,26	3,99	4,81
Boden 3	1,39	5,07	6,30
Boden 4	0,91	2,97	3,87
Boden 5	1,87	7,04	8,63

3.3 Dotierung der künstlich kontaminierten Modellböden

Die verschiedenen Arten der Kohlenwasserstoffbindung an/in den Bodenpartikeln, Heterogenitäten in der natürlichen Zusammensetzung des Bodenmaterials und die Verteilung der Kontamination lassen eine exakte Analyse des Kohlenwasserstoffgehaltes im Bodenmaterial nur bedingt zu. In Abhängigkeit vom Analyseverfahren (Soxhlet, Ultraschall, Mikrowelle, Überkritische Extraktion) ergeben sich unterschiedliche Extraktionsgrade [11]. Um die Schwierigkeiten [25] bei der Bestimmung der Ausgangsbeladung zu vermeiden bzw. zu verringern und die Extraktionsergebnisse für die Modellierung verifizierbar zu machen, wurden künstlich kontaminierte Böden eingesetzt. Für die Untersuchung der Parameterabhängigkeiten der Extraktion wurden somit real als auch künstlich kontaminierte Böden verwendet. Als Modell-schadstoffe wurden zwei niedermolekulare PAK und eine langkettige Alkanverbindung ausgewählt.

Tabelle 17: Stoffdaten der Modellschadstoffe (Wasserlöslichkeit bei 25 °C)

Verbindung	Naphthalin 	Phenanthren 	n-Eicosan $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$
Summenformel	C_{10}H_8	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$
Molmasse [g/mol]	128,174	178,233	282,553
Schmelztemperatur [°C]	80,28	99,23	36,44
Siedetemperatur [°C]	217,99	340,3	343,78
Flüchtigkeit	0,023	2,2 10^{-3}	k.A.
Wasserlöslichkeit [mg/l]	32,05	1,3	0,0019

Die Böden wurden vor der Dotierung klassiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend bei 100 °C 24 h getrocknet. Es wurden die Mischfraktion sowie die 3 Einzelfrak-tionen fein, mittel, grob dotiert. Als Löse- und Transportmittel für die Dotierung wurde n-Hexan verwendet. Als unpolares Lösungsmittel ist es mit hydrophoben Ölen oder anderen Schadstoffen, die ein Boden mit charakteristischer PAK Verunreinigung aufweist, vergleich-bar. Die dotierte Konzentration der Leitsubstanzen betrug 100 µg/g. Die einzelnen Schritte der Impfung der Modellböden sind nachfolgend zusammengefasst:

- Masse des lufttrockenen Bodens einwiegen
- Masse der Leitsubstanzen einwiegen
- die Leitsubstanzen in Hexan lösen
- Lösung rühren (2 min), 15 min ruhen lassen; 3 mal wiederholen
- Boden zugeben und rühren
- 15 min ruhen lassen, 5 min rühren, 7 mal wiederholen
- abdecken und im Abzug stehen lassen

Das Hexan verdunstet und die ausgewählten Schadstoffe verbleiben in der Bodenmatrix. Um die Böden ähnlich einer natürlichen Alterung eines realkontaminierten Standortes auszusetzen wurden in regelmäßigen Zeitabständen die Böden befeuchtet, gerührt und anschließend luftgetrocknet. Die Alterung der so dotierten Böden betrug vor Versuchseinsatz zwischen 4 Wochen und zwei Jahren. Dennoch gab es auch bei den künstlich kontaminierten Böden teils erhebliche Schwankungen in der Ausgangsschadstoffbelastung. Als Lösung wird in der Literatur eine Dotierung mit typischer Schadstoffzusammensetzung z.B. Dieselkraftstoff als Mischung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen [111].

3.4 Analytik

3.4.1 Analyse der flüssigen Extraktionsproben

Die Bestimmung der Konzentrationen der organischen Verbindungen erfolgte durch Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC). Die HPLC ist ein Verfahren der Säulen-Flüssigkeits-Chromatographie. Sie stellt ein Trennverfahren dar, bei dem die Probenflüssigkeit mittels einer flüssigen Phase (Eluent) unter hohem Druck über die stationäre Phase (Trennsäule) transportiert wird. Die Untersuchungen fanden am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik an einer HPLC vom Typ LaChrom der Firma Merck statt. Die Leitsubstanzen wurden mittels GC-MS analysiert. Die Kontaminanten wurden aus der Probeschleife mit Isopropylalkohol herausgespült. Die wässrigen Proben wurden je nach Organikkonzentration verdünnt oder unverdünnt in die Säule eingespritzt. Die Parameter für die GC-MS-Analyse sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Parameter der GC-MS-Analyse

Verwendetes Analysensystem	
Gaschromatograph:	HP 5890
Detektor:	HP 5972 A MSD
Trennsäule:	HP 5-MS 30m 0.25mm 0.25µm
Injektionsparameter:	
Temperatur:	270 °C
Volumen:	1 µl splitlos
Trärgas:	Helium 0.8 ml/min
Ofenprogramm:	50 °C (1 min), 10 °C/min, 300 °C (3 min)
Detektorparameter:	Temp. Transferleistung: 280 °C
Solvent Delay:	3 min
SIM-Modus:	108, 11, 128, 178 amu SEV 2400 eV

3.4.2 Analyse des Bodenmaterials

Zur Überprüfung der Dotierung bzw. zur Bestimmung der Ausgangsbeladung der real kontaminierten Bodenproben wurde als Standardmethode bislang die Soxhletextraktion verwendet. Die prinzipielle Ausführung des Verfahrens ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Parameter der Soxhletextraktion

1	5 g lufttrockenen Boden einwiegen
2	2 x 10 ml Ethylacetat/Acetonitril (Verhältnis 1:1) zugeben und Gefäß verschließen
3	60 min rühren
4	Lösemittel abziehen
5	GC-MS Analyse

Diese Soxhlet Methode erfordert eine hohe Lösemittelmenge und ist zeitaufwendig. Alternativ wird in [112] ein Bodenwaschverfahren für Bodenverunreinigungen mit schwerflüchtigen, hochsiedenden Steinkohlenteerprodukten z.B. die sehr wenig wasserlöslichen, hochkondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) mit tensidhaltigen wässrigen Lösungen beschrieben. Hier erfolgt die Ermittlung des Ausgangswertes der Verunreinigung über eine Erhöhung des Energieeintrages durch Ultraschall und Hexan als Lösungsmittel. Weiter wird in [11] die Ultraschallmethode (Mikrowellenextraktion) als eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung von Ausgangsbeladungen eingesetzt. Die Experimente mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigten, daß mit der Ultraschallextraktion bei deutlich geringerem Zeit- und Lösemittelaufwand der Soxhletextraktion vergleichbare oder sogar höherer Extraktionsausbeuten erzielt werden können [11][112].

Bei der Ultraschallextraktion wird die Bodenprobe mit Lösungsmittel (Ethylacetat/Acetonitril) versetzt und dreimal im Ultraschallbad einer jeweiligen Behandlungsdauer von 30 min ausgesetzt. Nach jedem Extraktionsvorgang wird die Probe 15 min ruhen gelassen, das beladene Lösungsmittel abgezogen und durch unbeladenes Lösungsmittel ersetzt. Das Bodenmaterial wird 24 h bei 50 °C getrocknet und anschließend zurückgewogen. Die prinzipielle Ausführung des Verfahrens ist nachfolgend zusammengefasst:

- 4 g luftgetrockneten Boden einwiegen
- 2 x 10 ml Ethylacetat/Acetonitril (Verhältnis 1:1) zugeben und Gefäß verschließen
- 30 min ins Ultraschallbad
- 15 min ruhen lassen
- Lösemittel abziehen
- 2. Vorgang 2 x wiederholen
- Bodenmaterial 24 h bei 50 °C trocknen
- Bodenmaterial zurückwiegen
- Lösemittelproben zur GC-MS Analyse

Die Ergebnisse der Ultraschallextraktion des real kontaminierten Bodens mit Cyclohexan/Aceton sind in der Abbildung 25 zusammengestellt. Es wurden die Konzentrationen der Leitsubstanzen in Abhängigkeit von den verschiedenen Korngrößenfraktionen dargestellt. Anhand von Abbildung 25 ist zu erkennen, daß erwartungsgemäß die Feinfraktionen, bedingt durch ihr Adsorptionsvermögen, die höheren Schadstoffkonzentrationen aufweist. Im Vergleich zur Mittel- und Grobbodenfraktion besitzen die feinen Bodenpartikel eine außerordentlich große spezifische Oberfläche.

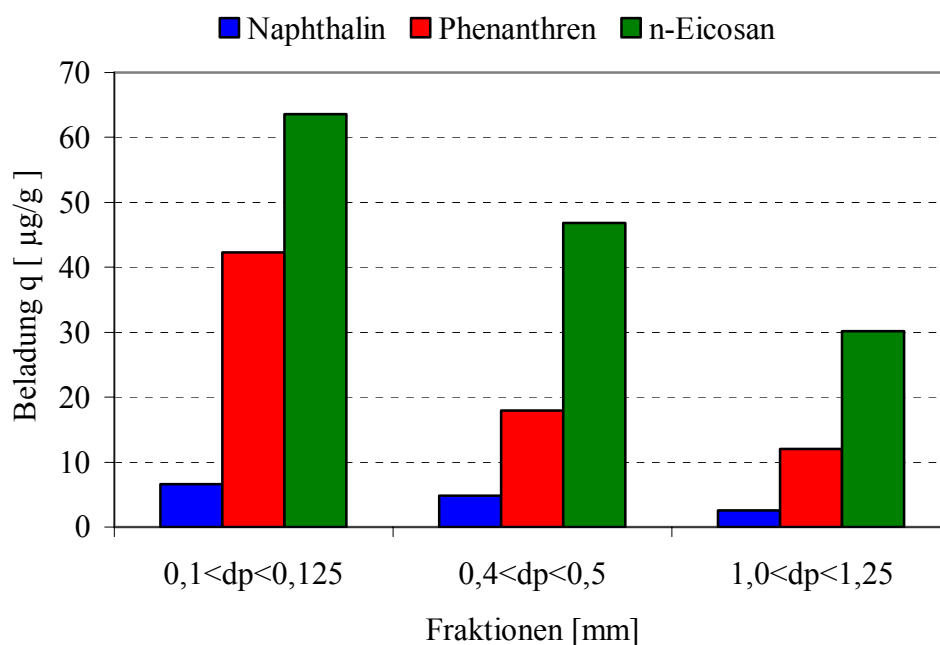


Abbildung 25: Ultraschallextraktion von real kontaminiertem Boden

Aufgrund dem, schon in Kapitel 2.1.4 beschriebenen Anstieg der Bindungsstärke mit der Anzahl der Benzolringe im PAK Molekül sind in den realkontaminierten Bodenproben höhere Konzentrationen an Phenanthren im Vergleich zu Naphthalin zu finden. Ob die organischen Schadstoffe aus den kontaminierten Böden durch die Ultraschallextraktion vollständig entfernt wurden, bleibt in Frage gestellt.

Bei den künstlich dotierten Böden müssten die Ausgangsschadstoffbeladungen c_{s0} der Dotierungsbeladung entsprechen und somit absolute Extraktionsgrade angegeben werden können. Da jedoch die Wiederfindungsraten der dotierten Schadstoffe über Ultraschallextraktion stark variieren, werden bei der Versuchsauswertung normierte oder relative Extraktionsgrade angegeben.

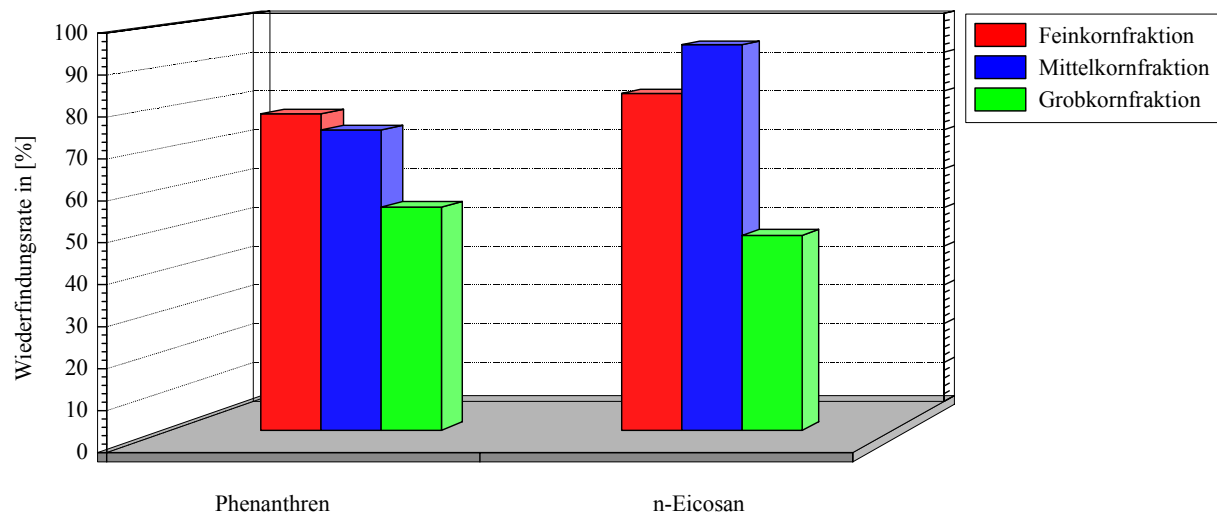


Abbildung 26: Wiederfindungsraten der dotierten Schadstoffe (Boden 5)

In Abbildung 26 sind die Wiederfindungsraten von Phenanthren und n-Eicosan für den künstlich dotierten Boden 5 dargestellt. Im Ergebnis dessen wurden normierte Extraktionsgrade mit der über Ultraschallextraktion ermittelten Gesamtschadstoffmenge bzw. der in dem jeweiligen Versuch extrahierten Gesamtschadstoffmenge berechnet.

4 Extraktionsergebnisse

Nachfolgend sollen die Ergebnisse der Parameteruntersuchungen zur Extraktion dargestellt werden. Wie in anderen Vorarbeiten [25][107] nimmt die Modellsubstanz für einen gesättigten Kohlenwasserstoff n-Eicosan aufgrund teilweise stark schwankender Versuchsergebnisse eine Sonderstellung ein. Begründungen finden sich in den Ausführungen zu Kapitel 2.1.4 und 3.3 sowie in der Literatur [3][4][113][114], wo Unterschiede zwischen Naturstoffextraktion und der Bodensanierung mit überkritischen Fluiden ausführlich diskutiert werden. In der folgenden Auswertung werden Extraktionsgrade zur Bewertung des Extraktionsverhaltens herangezogen. Allgemein wird der Extraktionsgrad definiert:

$$E(t) = \frac{\int_0^t dm_s(t)dt}{m_{s0}} \quad \text{Gleichung 81}$$

Wobei dm_s die zum Probenahmezeitpunkt t in der Probeflüssigkeit befindliche Masse des betrachteten Schadstoffes ist. Eine Berechnung des Extraktionsgrades kann ebenso über das Verhältnis von Ausgangsschadstoffbeladung q_0 und Schadstoffbeladung $q(t)$ zum Zeitpunkt t der Probenahme erfolgen:

$$E(t) = \frac{q_0 - q(t)}{q_0} \quad \text{Gleichung 82}$$

Nachfolgend soll eine Einteilung verschiedener Extraktionsgrade für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse vorgenommen werden.

Tabelle 20: Definition Extraktionsgrade

Extraktionsgrad	Bezugswert	
absolut	$m_{\text{Ultraschall}}$	Bezug auf die in einer Referenzextraktion (Soxhlett, Ultraschall) extrahierte Masse an Schadstoff
normiert	$m_{\text{extrahiert}}$	Bezug auf die im Einzelversuch extrahierte Masse an Schadstoff
relativ	m_{maximal}	Bezug auf die in der Versuchsreihe maximal extrahierte Masse an Schadstoff

4.1 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Temperatur dominiert deutlich gegenüber den anderen untersuchten Einflußparametern Volumenstrom und Korngröße. Die Erhöhung der Temperatur wirkt sich in einer um mehrere Größenordnungen verbesserten Löslichkeit, einer Erhöhung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten β aus. Gegenläufig dazu verhält sich die Abnahme des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} über einem Temperaturanstieg. Die Strömungsgeschwindigkeit u_{eff} , die Porosität der Schüttung ε und Eigenschaften der Bodenpartikel z.B. Partikelporosität $\varepsilon_{Partikel}$ bleiben unverändert.

Hawthorne [6] fand bei der Extraktion von Naphthalin, Pyren und Benzo-(a)-pyren aus real kontaminierten Böden, daß eine Anhebung der Temperatur eine Zunahme der Extraktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dieser Effekt wurde bei der Untersuchungen der Extraktion von polychlorierte Biphenyle (PCB) aus kontaminierten Böden und Sedimenten bestätigt [119]. Die Abhängigkeit des Extraktionserfolges von der Temperatur wurde von verschiedenen Autoren untersucht [3][4][9][11][12]. Die Untersuchungen bestätigen die positive Auswirkung einer Temperatursteigerung auf den erzielten Extraktionsgrad. Auch bei der Anwendung von Kohlendioxid als Extraktionsmittel wirkt sich eine Temperatursteigerung positiv auf den Extraktionserfolg aus. Bei der Extraktion von Fluoranthen, Benzo-(a)-anthracen und Benzo-(a)-pyren aus stark kontaminierten Böden konnten die Extraktionsgrade durch die Erhöhung der Temperatur von 50 °C auf 200 °C bei gleich bleibenden Druck von 640 bar um 50 % gesteigert werden. Bei Fluoranthen konnte sogar bei gleichem Temperaturanstieg einen Verbesserung des Extraktionsgrades auf 100 % erzielt werden [119].

4.1.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben

Die folgenden Extraktionsergebnisse beziehen sich auf die Extraktion einer realkontaminierten Feinkornprobe bei einem Volumenstrom von 10 ml/min. Es werden relative Extraktionsgrade angegeben. In der nachfolgenden Abbildung 27 sind die relativen Extraktionsgrade für den Schadstoff Naphthalin in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Deutlich ist der Einfluß der Temperatur auf den erzielten Extraktionsgrad sowie die Kinetik der Extraktion zu erkennen. Eine Temperaturerhöhung von 300 °C auf 400 °C führt zu einer Erhöhung des Extraktionsgrades um 80 %.

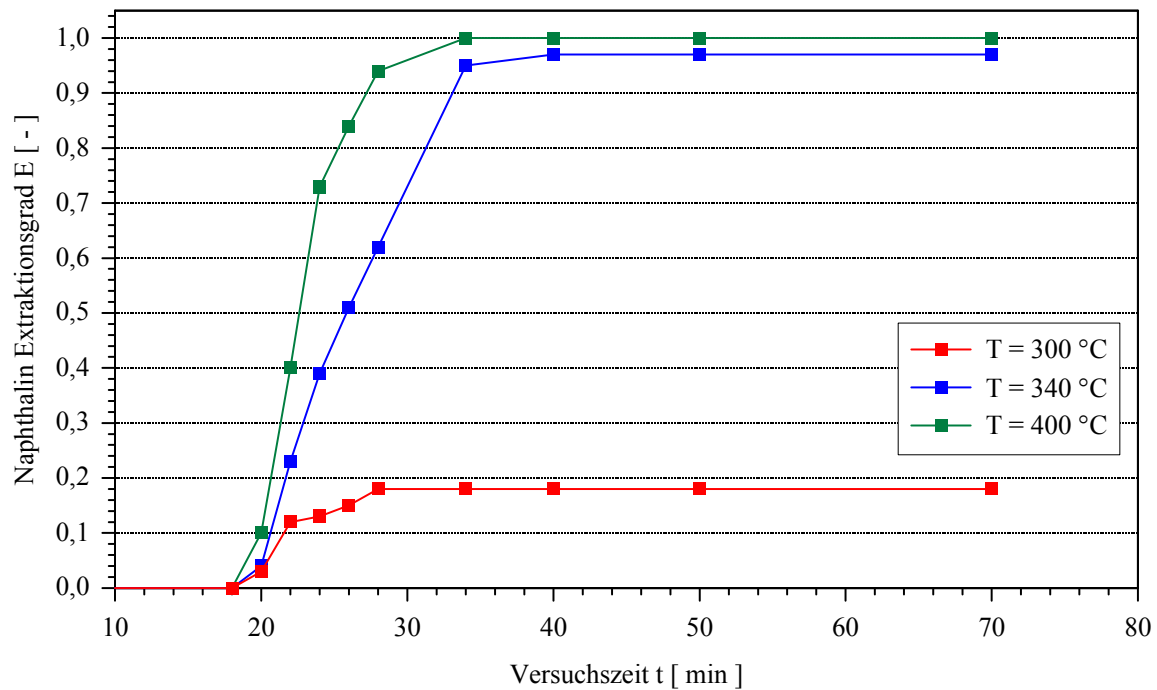


Abbildung 27: Relative Extraktionsgrade Naphthalin in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 28 ist der Extraktionsverlauf für den Schadstoff Phenanthren bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Analog dem Verhalten von Naphthalin führt auch für Phenanthren eine Temperaturerhöhung zu einer steileren Reaktionskinetik und zu höheren Extraktionsgraden.

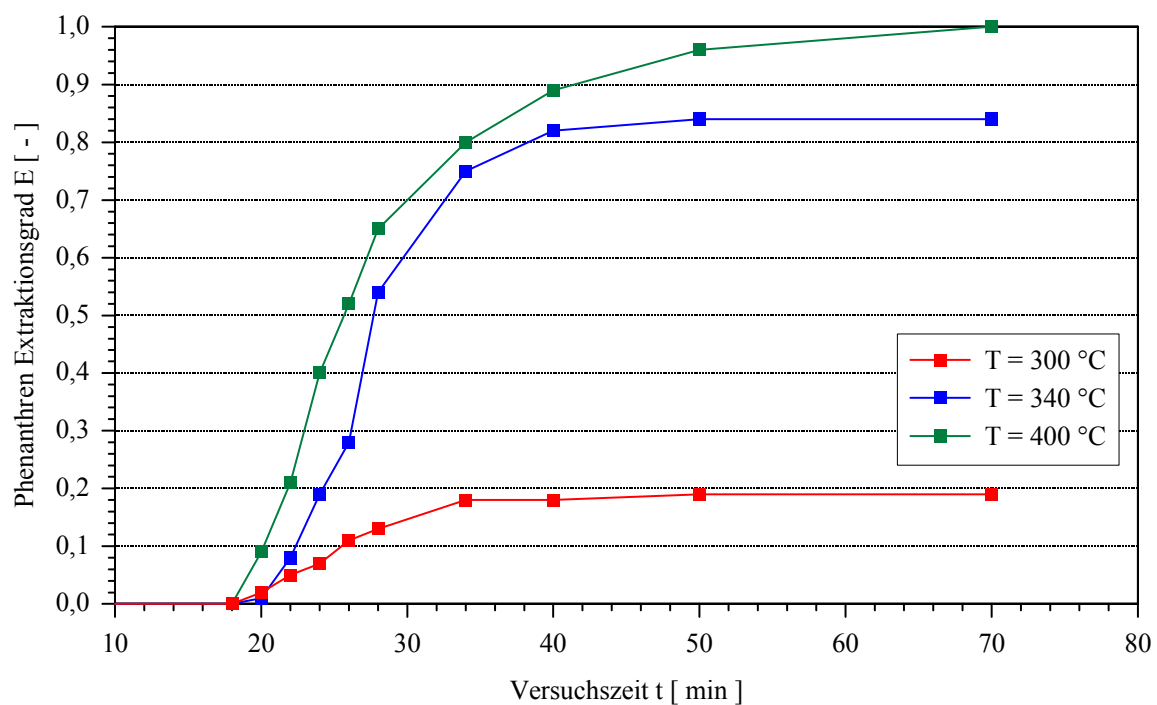


Abbildung 28: Relative Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur

Im direkten Vergleich des Extraktionsverhaltens von Naphthalin und Phenanthren wird eine schadstoffspezifische Kinetik der Extraktion deutlich. Die Extraktion von Naphthalin ist nach ca. 30 Minuten fast vollständig abgeschlossen, während Phenanthren Extraktionszeiten von mehr als 50 Minuten verzeichnet. Diese Erkenntnisse decken sich mit Angaben in der Literatur [118]. Dort wurde ein Gemisch aus Naphthalin und Phenanthren aus porösen Aluminiumsilikatkugeln mit überkritischem Kohlendioxid extrahiert. Im Ergebnis wurden Entmischungserscheinungen an den Kugeloberflächen beobachtet, mit der Folge, daß die leichtflüchtige Komponente zuerst extrahiert wird.

In der nachfolgenden Abbildung 29 ist der Extraktionsverlauf von n-Eicosan dargestellt. Der Extraktionsverlauf bei 400 °C unterscheidet sich von den 300 bzw. 340 °C Kurven. Deutlich ist ein früherer Beginn der Extraktion, bedingt durch eine höhere Festbetttemperatur zu erkennen. Es ist auf die verbesserten Stoffaustausch- und Stofftransportbedingungen sowie auf den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von n-Eicosan und der Temperatur zu verweisen. Eine Temperaturerhöhung um 40 K im subkritischen Bereich des Wassers führt zu einer um fünf Zehnerpotenzen verbesserten Löslichkeit.

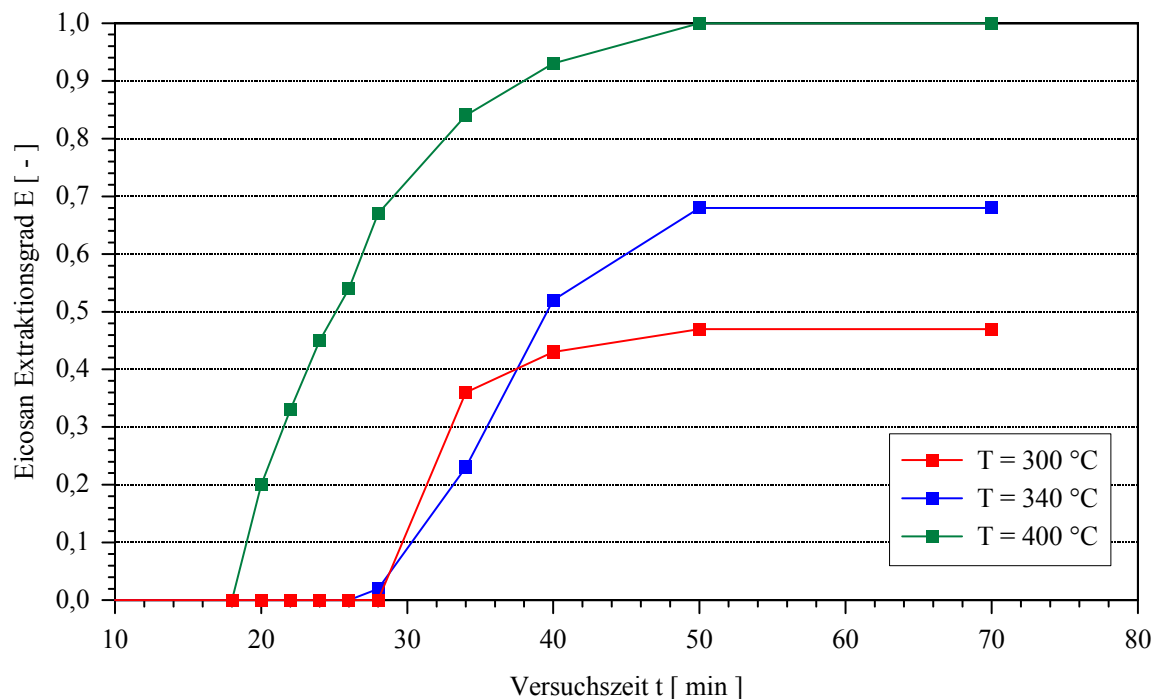


Abbildung 29: Relative Extraktionsgrade n-Eicosan in Abhängigkeit von der Temperatur

In der nachfolgenden Abbildung 30 sind die relativen Extraktionsgrade für den Schadstoff Phenanthren bei unterschiedlichen Temperaturen für ausgewählte Versuchsreihen dargestellt.

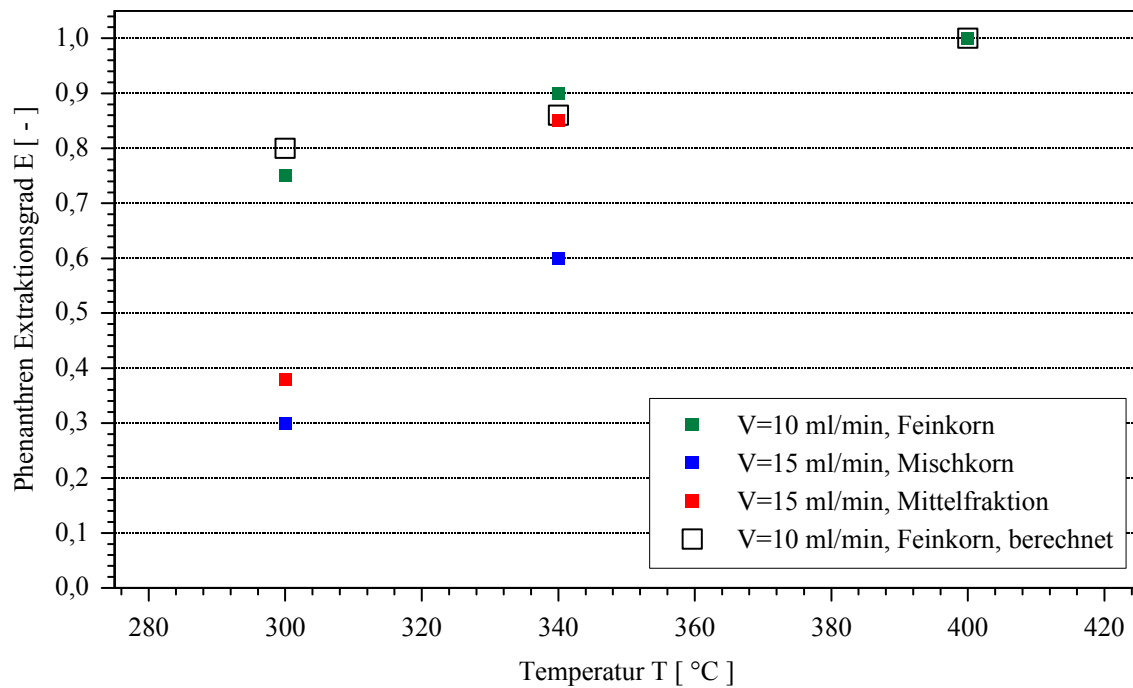


Abbildung 30: Relative Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur

Zusammenfassend gilt, daß eine Temperatursteigerung im untersuchten Temperaturbereich zu verbesserten Extraktionsergebnissen führt. Ein Maß für die Verbesserung bzw. ein funktioneller Zusammenhang lässt sich jedoch nicht allgemeingültig definieren, da dies abhängig von weiteren Einflußfaktoren, wie Korngröße, Bodenart und Volumenstrom ist. Ein funktioneller Zusammenhang kann nur für eine Versuchsreihe mit konstanten Parametern bestimmt werden.

Ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Effizienz eines Extraktionsvorganges ist der Verbrauch an eingesetztem Extraktionsmittel. In der Abbildung 31 sind normierte Extraktionsgrade für den Schadstoff Phenanthren über dem Wasserverbrauch bei verschiedenen Extraktionstemperaturen dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei höheren Temperaturen deutlich mehr Schadstoff mit der gleichen Menge an Extraktionsmittel aus der Bodenmatrix entfernt werden kann.

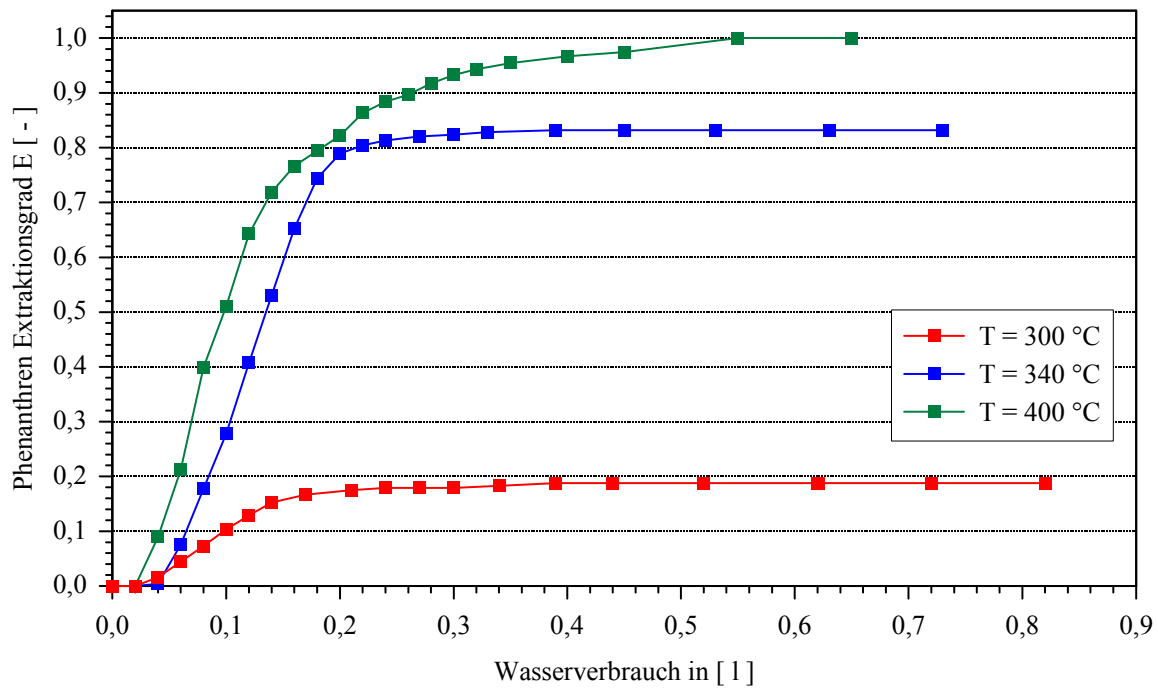


Abbildung 31: Relative Extraktionsgrade Phenanthren über Wasserverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur

4.1.1 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben

Bei der Auswertung der künstlich kontaminierten Bodenproben muß einführend auf die teils erhebliche Schwankungsbreite der Ausgangsschadstoffbeladung verwiesen werden. Trotz definierter Dotierungsbedingungen konnte keine einheitliche Ausgangsschadstoffbeladung gewährleistet werden. Nachfolgend werden absolute Extraktionsgrade angegeben. Der Bezugs- wert für die Extraktionsgradberechnung wurde über Ultraschallextraktion mit Cyclohexan / Aceton ermittelt. Die Abbildung 32 bezieht sich auf die Extraktion von Phenanthren aus Boden 5 bei einem Volumenstrom von 10 ml/min. Es ist eine Tendenz verbesserter Extraktions- ergebnisse bei höheren Temperaturen zu erkennen. Im Vergleich zur Extraktion realkontami- nierter Bodenproben werden schon bei 300 °C bzw. 340 °C deutlich höhere Extraktionsgrade ermittelt. Das verdeutlicht das unterschiedliche Bindungsverhalten Schadstoff-Boden im Ver- gleich real und künstlich kontaminierte Bodenproben.

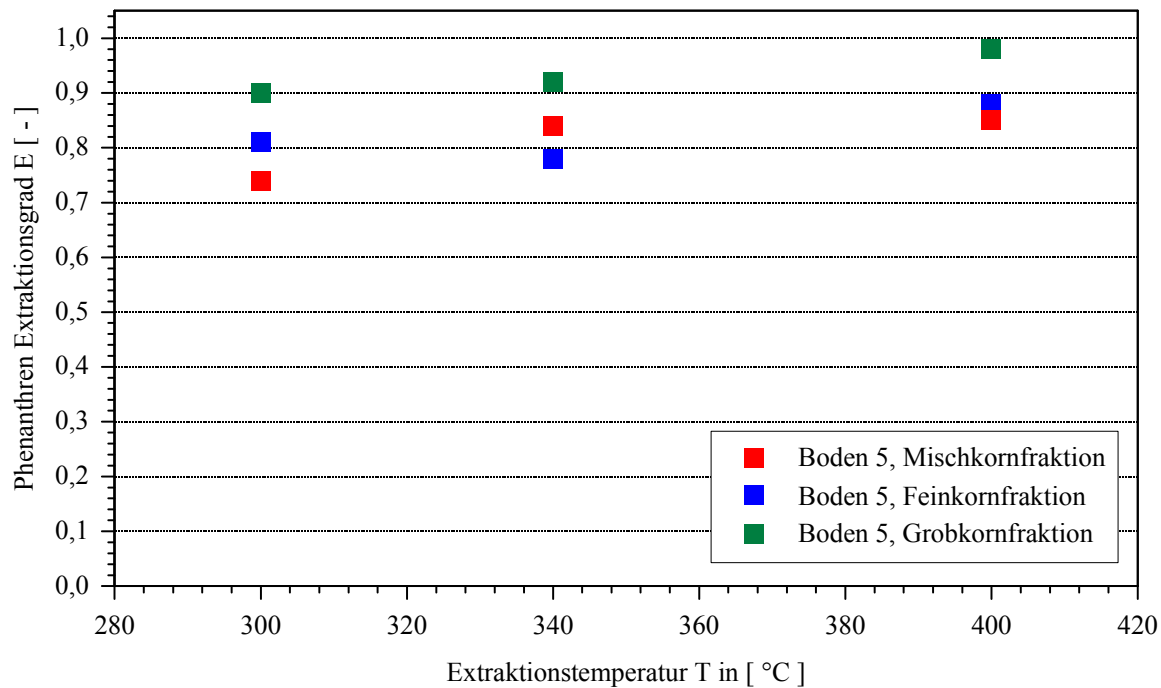


Abbildung 32: Absolute Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur

4.2 Einfluß des Volumenstromes

Die Extraktion hängt vom Stoffübergang von den Solidpartikeln in das Fluid ab [11]. Ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids im Festbett auf den Extraktionsverlauf ist aus diesem Grund zu erwarten. Bei der Extraktion von Kontaminationen aus Böden wird für den Stofftransport angenommen, daß sich eine Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen ausbildet. Zwischen den Phasengrenzflächen und den beiden Phasen erfolgt der Stofftransport durch Diffusion. Es wird angenommen, daß Gleichgewicht hinsichtlich des Stoffaustausches herrscht. Die Phasengrenze stellt selbst keinen Widerstand dar [115]. Wird der Volumenstrom erhöht, so wird die Kontaktzeit zwischen dem überkritischen Wasser und den Schadstoffen kleiner. Zur Phasengrenzfläche hin geht die Strömungsgeschwindigkeit gegen Null. Fluidelemente, die sich direkt an der Phasengrenzfläche befinden, haben eine sehr lange Kontaktzeit. An der Phasengrenzfläche ist deshalb das Phasengleichgewicht stets eingestellt [115]. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß auch bei höheren Volumenströmen bzw. Strömungsgeschwindigkeiten das Gleichgewicht zwischen der Feststoffphase und Fluidphase immer eingestellt ist.

Bei der Untersuchung des Einflusses des Volumenstroms auf den Extraktionsverlauf sowie den Extraktionsgrad bleibt die Porosität der Schüttung und der Bodenpartikel sowie die aktive Oberfläche der Partikel konstant. Ebenfalls ist kein Einfluß über die Löslichkeit bzw. Desorptionskoeffizienten K_{De} auf das Stoffaustauschverhalten zu erwarten. Eine Erhöhung des Volumenstromes wirkt sich in einem Anstieg des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} und des Stofftransportkoeffizienten β aus. Der Anstieg verläuft innerhalb des untersuchten Volumenstrombereiches (siehe auch Tabelle 14: Untersuchungsbereich der dimensionslosen Kennzahlen S. 72) näherungsweise linear. In der Literatur existieren unterschiedlichste Angaben zum Einfluß des Volumenstromes auf den Extraktionserfolg. So fand Hawthorne [6] bei der Extraktion von organischen Schadstoffen aus Böden mit überkritischem Wasser für Naphthalin und Phenanthren keinen Einfluß des Volumenstromes. Ebenfalls in [6] wird allerdings für die Stoffe Pyren, Chrysen und Benzopyren eine verbesserte Extraktion bei ansteigendem Volumenstrom angegeben. Eine lineare Abhängigkeit des Extraktionsgrades vom eingesetzten Volumenstrom im Untersuchungsbereich wird bei [25] und [107] angegeben. Brunner [111] findet keinen Einfluß des Volumenstromes auf den Extraktionsgrad, aber auf die Kinetik der Extraktion. Dem schließen sich die Autoren Recasens et al. [116] und Srinivasan et al. [117] an.

Michel [102] fand keinen Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit im System Boden-Phenanthren- CO_2 und Boden-Anthracen- CO_2 . Zusammenfassend lässt sich formulieren, daß erst dann ein Einfluß des Volumenstromes, respektive der Strömungsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist, wenn bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten die Verweil- oder Kontaktzeit zwischen Schadstoff und Extraktionsmittel Einfluß auf das Desorptions- und Löseverhalten gewinnt.

4.2.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben

In der folgenden Abbildung 33 ist der normierte Extraktionsgrad von Phenanthren über der Versuchszeit für verschiedene Volumenströme dargestellt. Der dargestellte Kurvenverlauf kann auch als Kinetikkurve, zeitabhängige Umsetzung von c_s/c_{s0} interpretiert werden. Die Messergebnisse suggerieren einen Zusammenhang zwischen geringem Volumenstrom und schneller Kinetik und umgekehrt.

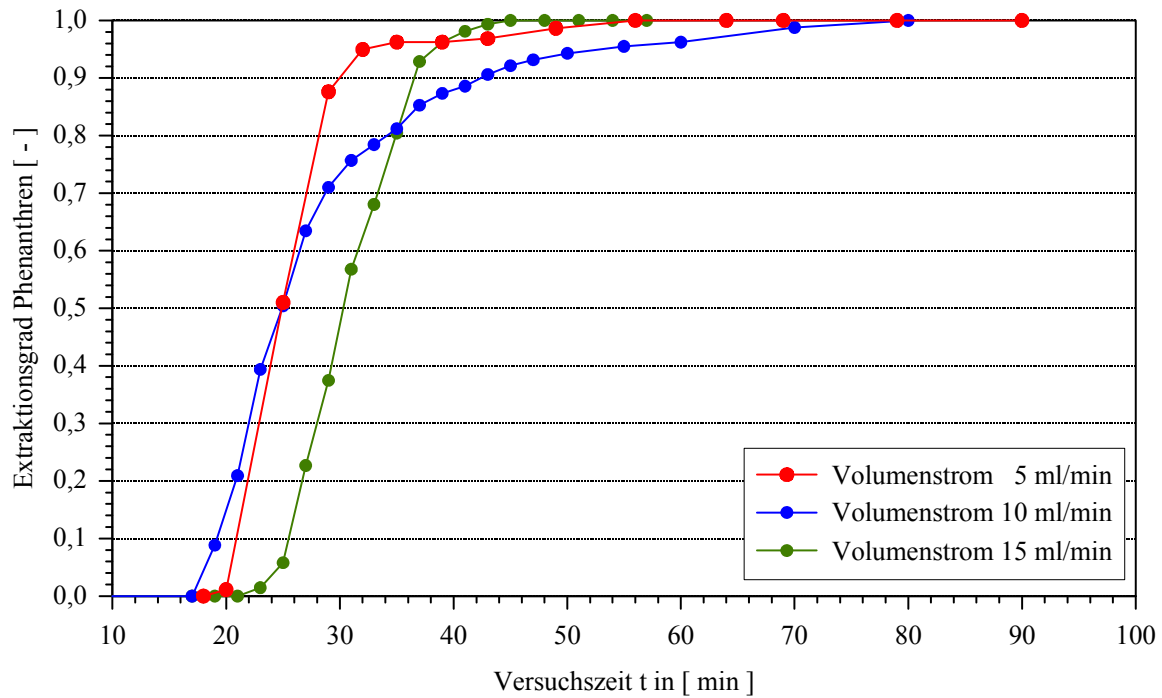


Abbildung 33: Normierte Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Ursächlich dafür ist die unter Kapitel 3.1 beschriebene nichtisotherme Versuchsdurchführung. Bei höheren Volumenströmen geraten die eingesetzte Vorheizung für das Fluid bzw. die Reaktorwandheizung an ihre Leistungsgrenze, was sich in veränderten Aufheizkurven (Abbildung 34) widerspiegelt.

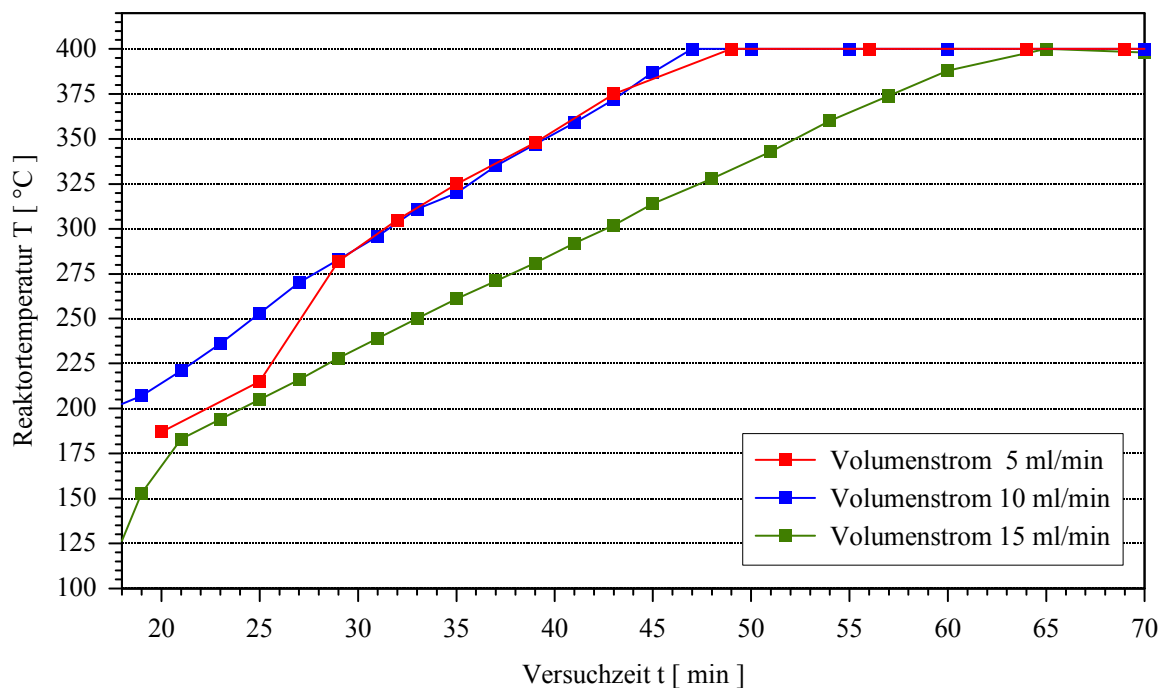


Abbildung 34: Aufheizkurven des Reaktors bei unterschiedlichen Volumenströmen

Der Temperatureinfluß ist im vorangegangenen Abschnitt ausführlich diskutiert worden. Bei real kontaminierten Böden ist aufgrund der stärkeren Bindung der Schadstoffe an die Bodenpartikel von einem stärkeren Einfluß des Desorptionsschrittes und damit auch von einer höheren Temperaturabhängigkeit des Extraktionsverlaufes auszugehen. Dieser Temperatureinfluß, siehe auch Abbildung 34 überlagert den Einfluß des Volumenstromes auf die Kinetik der Reaktion. In Abbildung 35 ist die Abhängigkeit der extrahierten Schadstoffmenge über dem Verbrauch an Extraktionsmittel bei verschiedenen Volumenströmen dargestellt. Da die Ausgangsschadstoffbelastung bei den real kontaminierten Proben teilweise stark schwankte, wurden hier zwei Versuche mit annähernd gleichen extrahierten Gesamtschadstoffmengen verglichen. Bei den hier dargestellten Versuchen handelt es sich um real kontaminierte (Boden Freese [25]) Feinkornfraktionen und einer Extraktionstemperatur von 400 °C. Wie in Abbildung 35 deutlich zu erkennen, ist ein Einfluß auf die Kinetik der Extraktion zu verzeichnen. Geringere Volumenströme garantieren längere Verweilzeiten und somit einen zeitabhängig verbesserten Stoffaustausch. Absolut gesehen führen höhere Volumenströme aufgrund einer größeren Konzentrationsdifferenz über die Phasengrenzfläche als Triebkraft des Stoffaustausches zu höheren Extraktionsgraden (Abbildung 35). Da aber der Verbrauch und die Aufheizung an Extraktionsmittel einen entscheidenden Kostenfaktor darstellt, gilt es bei Anwendung des Extraktionsverfahrens im technischen Maßstab den Einflußparameter Volumenstrom zu optimieren.

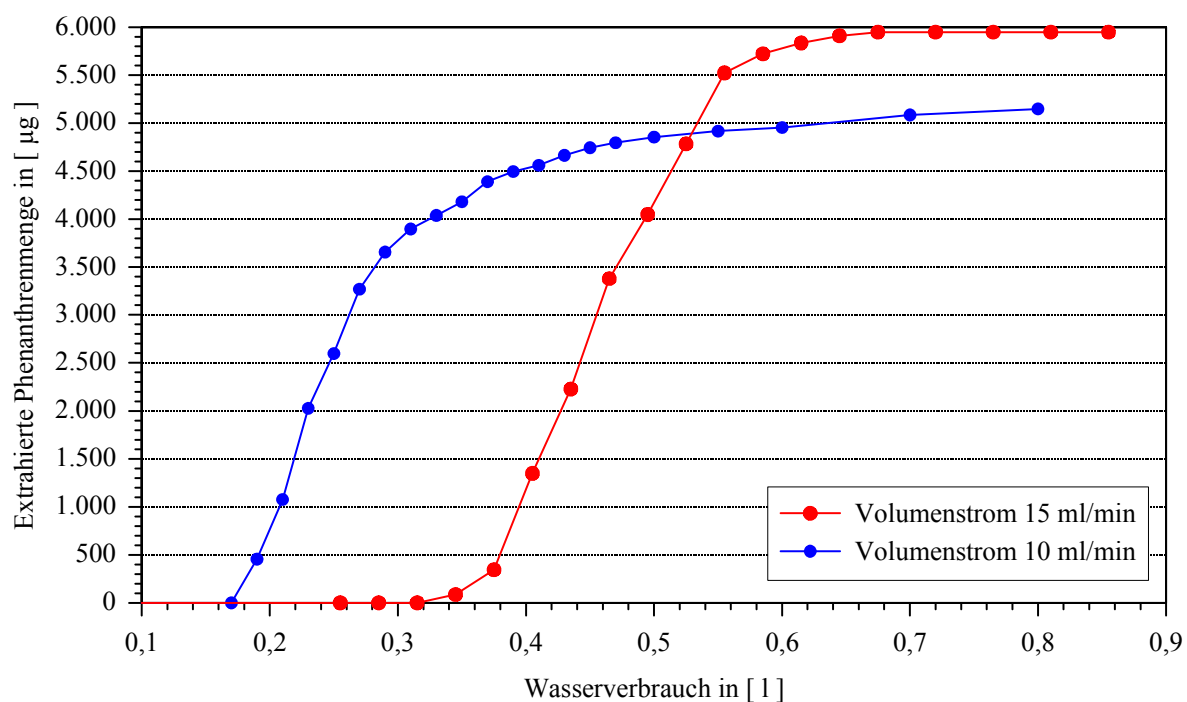


Abbildung 35: Wasserverbrauch bei der Extraktion von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert und aus Abbildung 36 deutlich erkenntlich, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen eingesetztem Volumenstrom und absolut extrahierter Schadstoffmenge.

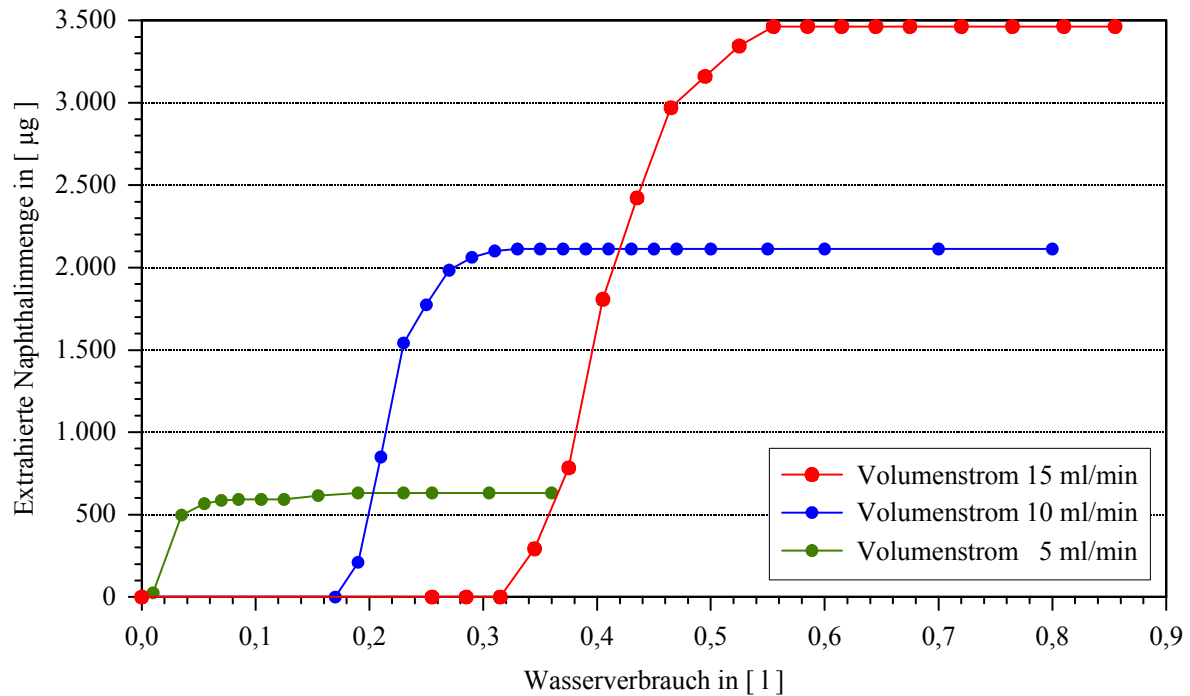


Abbildung 36: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße

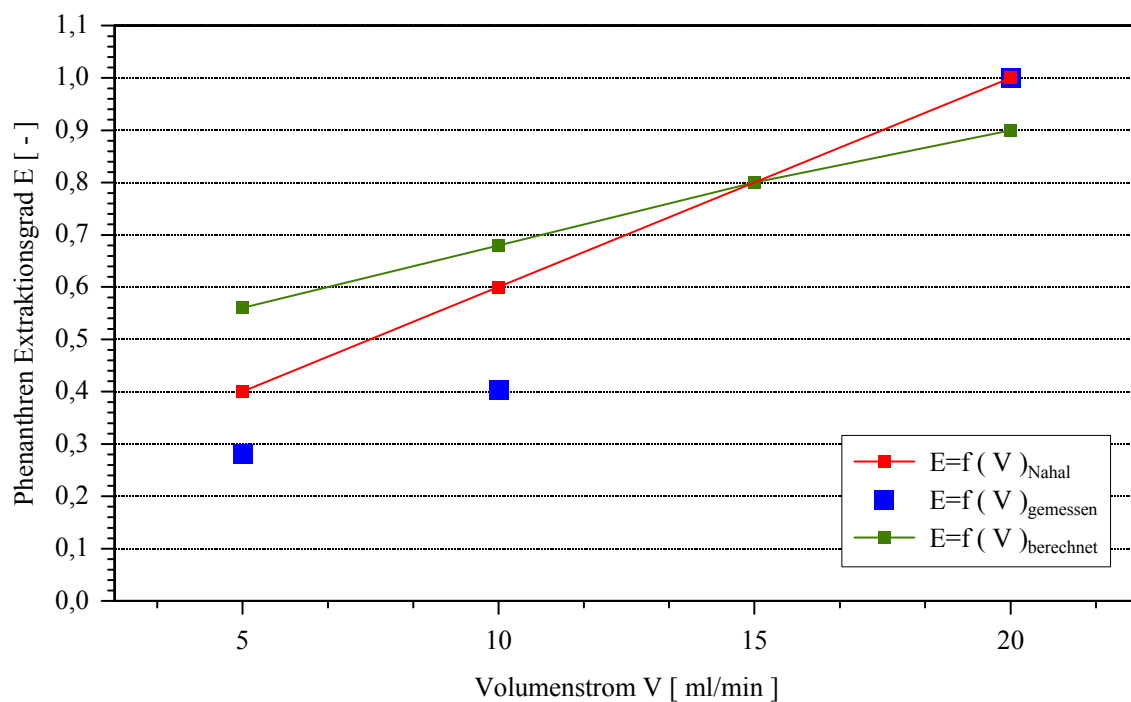


Abbildung 37: Abhängigkeit normierter Extraktionsgrade vom Volumenstrom

In Abbildung 37 ist der funktionale Zusammenhang zwischen eingesetztem Volumenstrom und erzieltm Extraktionsgrad am Beispiel der Leitsubstanz Phenanthren im Untersuchungsbereich dargestellt. Da es sich um relative Extraktionsgrade handelt, d.h. die maximal extrahierte Schadstoffmenge der Versuchsreihe stellt die Bezugsbasis dar, liegen die Extraktionsgrade für den Volumenstrom 20 ml/min bei eins. Die berechnete Funktion ist das Ergebnis der eindimensionalen Modellierung (konstante Stoffgrößen entlang der Reaktorachse z) und passt sich in die Ergebnisse von [107] sowie den gemessenen Extraktionsgraden ein.

4.2.1 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben

Nachfolgend sind die Extraktionsergebnisse der künstlich kontaminierten Böden dargestellt. Es handelt sich dabei um die Extraktion der Feinkornfraktion von Boden 5 bei einer Temperatur von 340 °C und variiertem Volumenstrom.

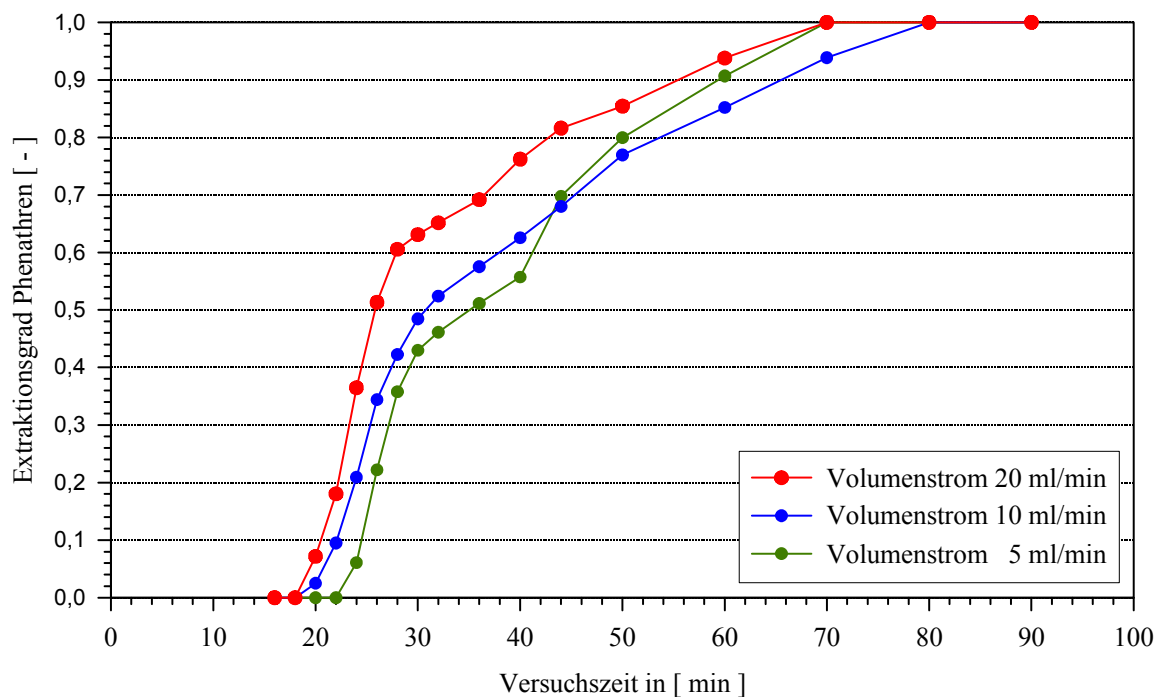


Abbildung 38: Normierte Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom

In Abbildung 38 ist der normierte Extraktionsgrad von Phenanthren in Abhängigkeit vom eingesetzten Volumenstrom dargestellt. Bei den künstlich kontaminierten Bodenproben ist ein Einfluß des Volumenstromes auf die Kinetik der Extraktion zu erkennen. Aufgrund des verbesserten Stofftransportes bei hohen Volumenströmen verläuft die Kinetikkurve steiler, d.h. die Bodenmatrix wird schneller gereinigt. Es ist davon auszugehen, daß bei den künstlich kontaminierten Bodenproben trotz einer Lagerzeit von über 2 Jahren keine, der realen Kontamination vergleichbare Schadstoff-Bodenpartikel Bindung auftritt. Der Schadstoff wird hauptsächlich an der Kornoberfläche angelagert oder sich partikulär in der Bodenmatrix befinden. Der bei den realen Bodenproben den Stofftransport limitierende Faktor der Desorption bzw. Diffusion besitzt somit nur untergeordneten Einfluß.

In Abbildung 39 sind die Extraktionsgrade, bezogen auf die Schadstoffmenge die bei 20 ml/min extrahiert wurde für Phenanthren in Abhängigkeit vom eingesetzten Volumenstrom dargestellt. Im untersuchten Bereich gilt; je höher der Volumenstrom umso besser der Extraktionsgrad.

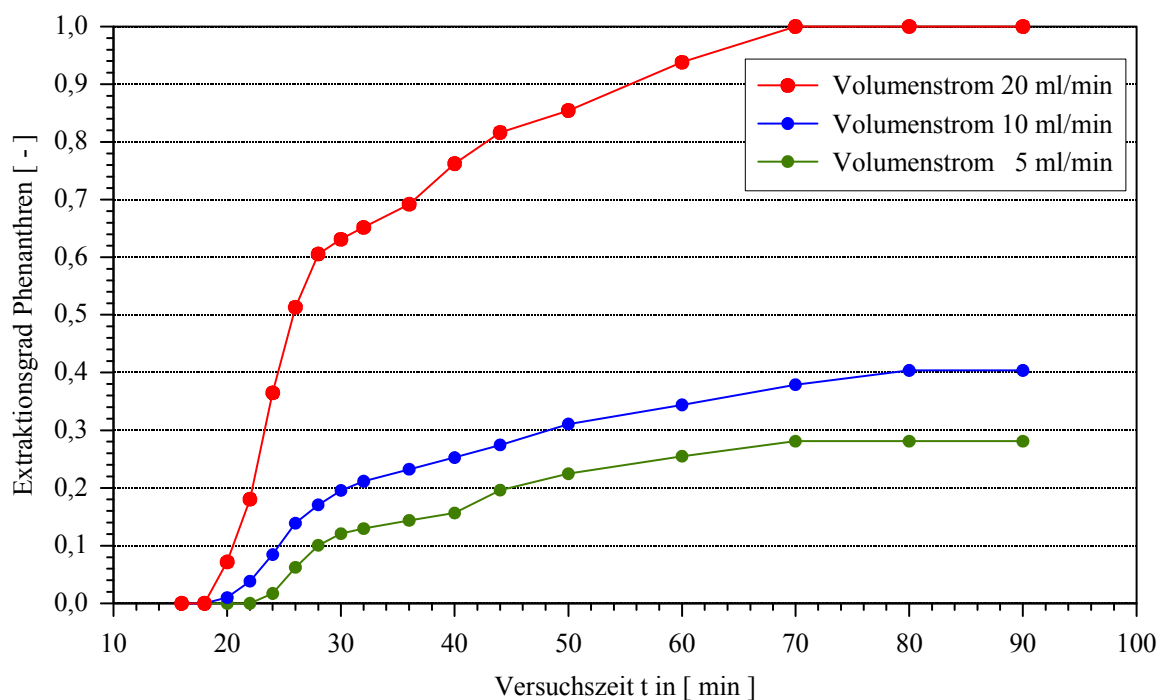


Abbildung 39: Relative Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom

4.3 Einfluß der Korngröße

Die Variation der Korngröße beeinflusst die Porosität ε der Schüttung und die Oberflächeneigenschaften der Bodenpartikel. Die Partikelporosität $\varepsilon_{\text{Partikel}}$ und damit verbunden, die aktive Oberfläche der Partikel nimmt von grob nach fein zu. Damit gehen veränderte Desorptionseigenschaften einher. Die Porosität ε oder das Lückenraumvolumen der Schüttung beeinflusst die Strömungsgeschwindigkeit u_{eff} des Fluids in der Schüttung. So ist ein Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit von grob nach fein zu verzeichnen. Der axiale Dispersionskoeffizient D_{ax} und der Stofftransportkoeffizient β verringern sich bei abnehmender Korngröße. Die Angaben zum Einfluß der Korngröße auf den Extraktionsverlauf in der Literatur sind überschaubar, da sich die meisten Veröffentlichungen auf einen festgelegten Korngrößenbereich beschränken. In [25] konnte kein Zusammenhang zwischen Extraktionsgrad und Korngröße der eingesetzten Bodenpartikel ermittelt werden.

4.3.1 Einfluß auf realkontaminierte Proben

Bei den nachfolgend dargestellten Versuchen handelt es sich um einen real kontaminierten (Boden Freese [25]) Boden, der bei einer Temperatur von 340 °C und einem Volumenstrom von 10 ml/min extrahiert wurde.

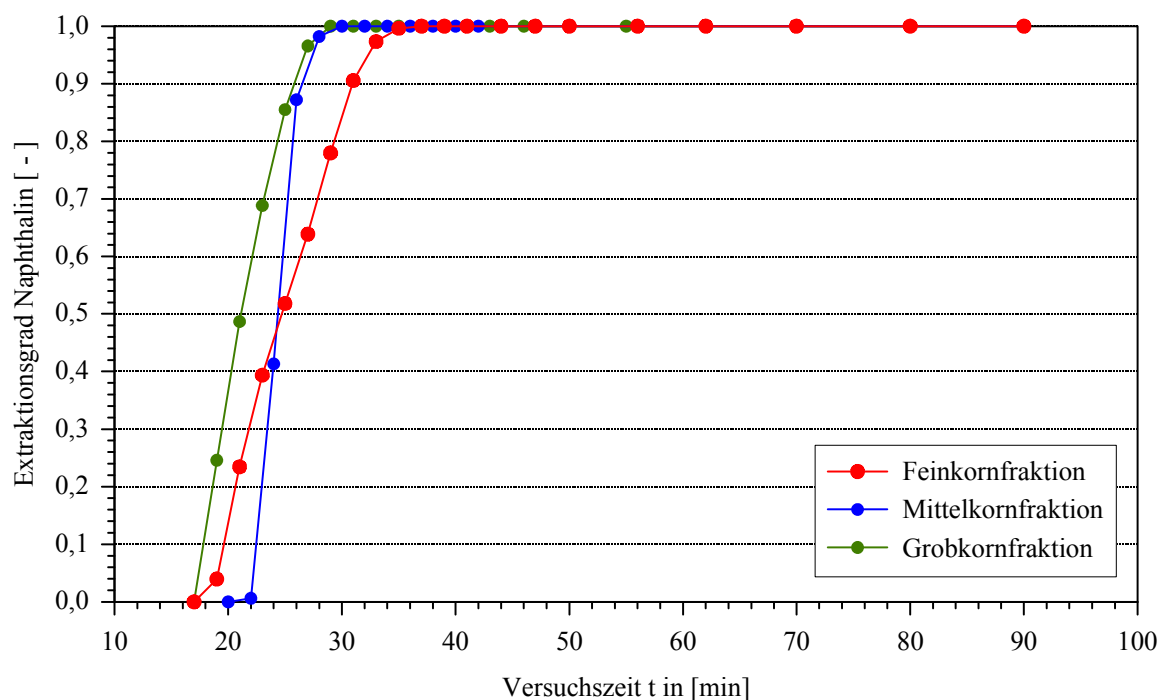


Abbildung 40: Normierte Extraktionsgrade für Naphthalin in Abhängigkeit von der Korngröße

In Abbildung 40 sind die normierten Extraktionsgrade von Naphthalin in Abhängigkeit von der eingesetzten Kornfraktion dargestellt. Es ist ein Einfluß der Korngröße auf die Kinetik der Extraktion zu erkennen. Die Grobkornfraktion mit dem geringsten Porenvolumen und der geringsten aktiven Oberfläche wird am schnellsten gereinigt. Im Weiteren folgt die Mittelnkornfraktion und abschließend die Feinkornfraktion mit dem größten Porenvolumen. Das gilt auch für die untersuchten Schadstoffe Phenanthren (Abbildung 41) und n-Eicosan (Abbildung 42). Ein Vergleich der Abzissen der Diagramme für die unterschiedlichen Schadstoffe lässt einen Einfluß der Schadstoffart auf die Extraktion erkennen. Naphthalin, als kleinstes Molekül besitzt den größten effektiven Diffusionskoeffizienten, die größte Löslichkeit und den größten Stofftransportkoeffizienten im Vergleich zu Phenanthren und n-Eicosan. Aus diesen Gründen wird es zuerst extrahiert (Abbildung 40), gefolgt von Phenanthren (Abbildung 41) und den Abschluß bildet n-Eicosan (Abbildung 42). Ausführlich wird sich zur schadstoffabhängigen Kinetik in [25] geäußert.

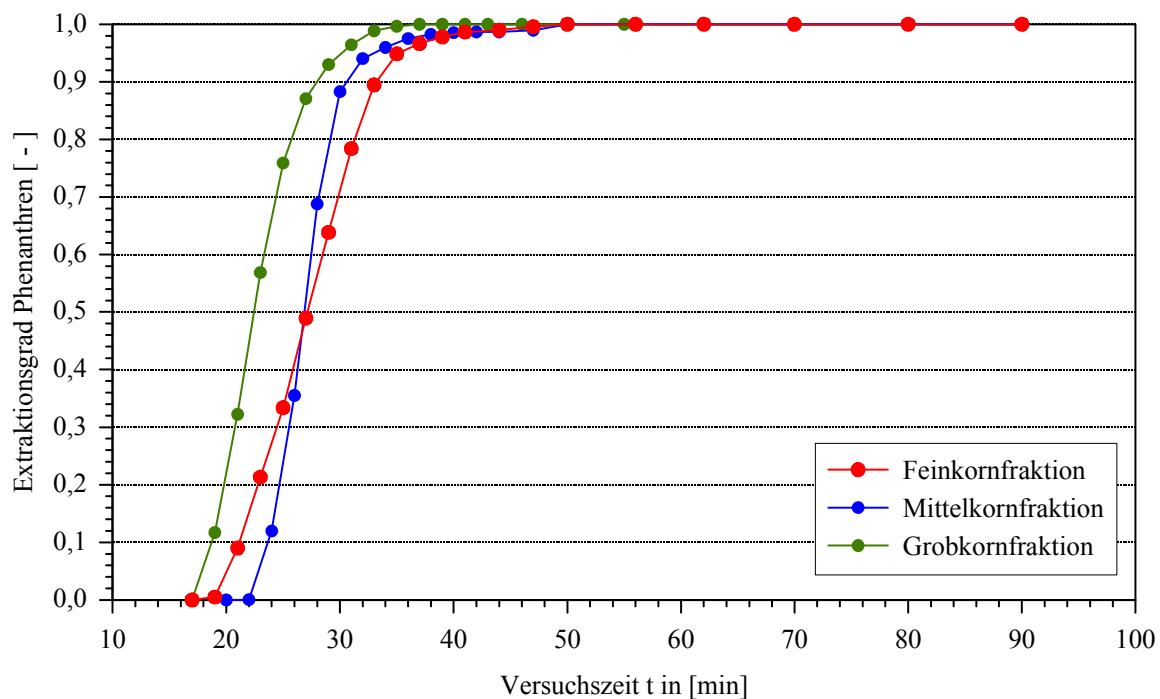


Abbildung 41: Normierte Extraktionsgrade für Phenanthren in Abhängigkeit von der Korngröße

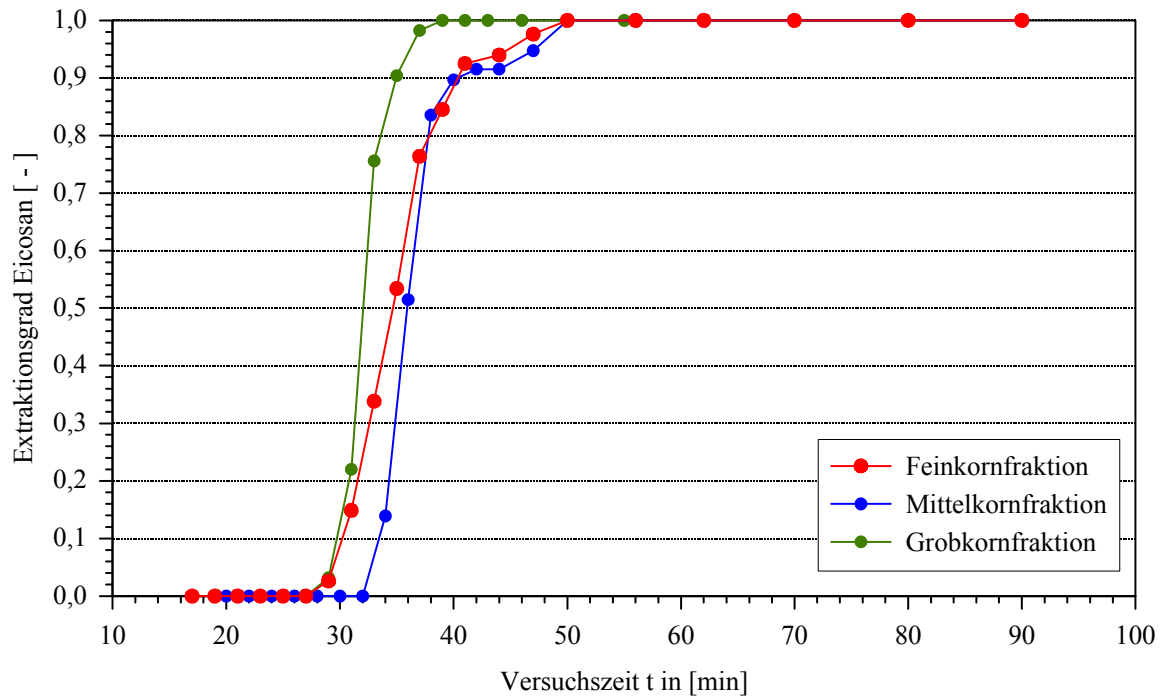


Abbildung 42: Normierte Extraktionsgrade für n-Eicosan in Abhängigkeit von der Korngröße

Am Beispiel des Schadstoffes Phenanthren soll die extrahierte Schadstoffmenge über dem Verbrauch an Extraktionsmittel dargestellt werden. Deutlich ist die unterschiedliche Ausgangsschadstoffbelastung der real kontaminierten Bodenproben zu erkennen.

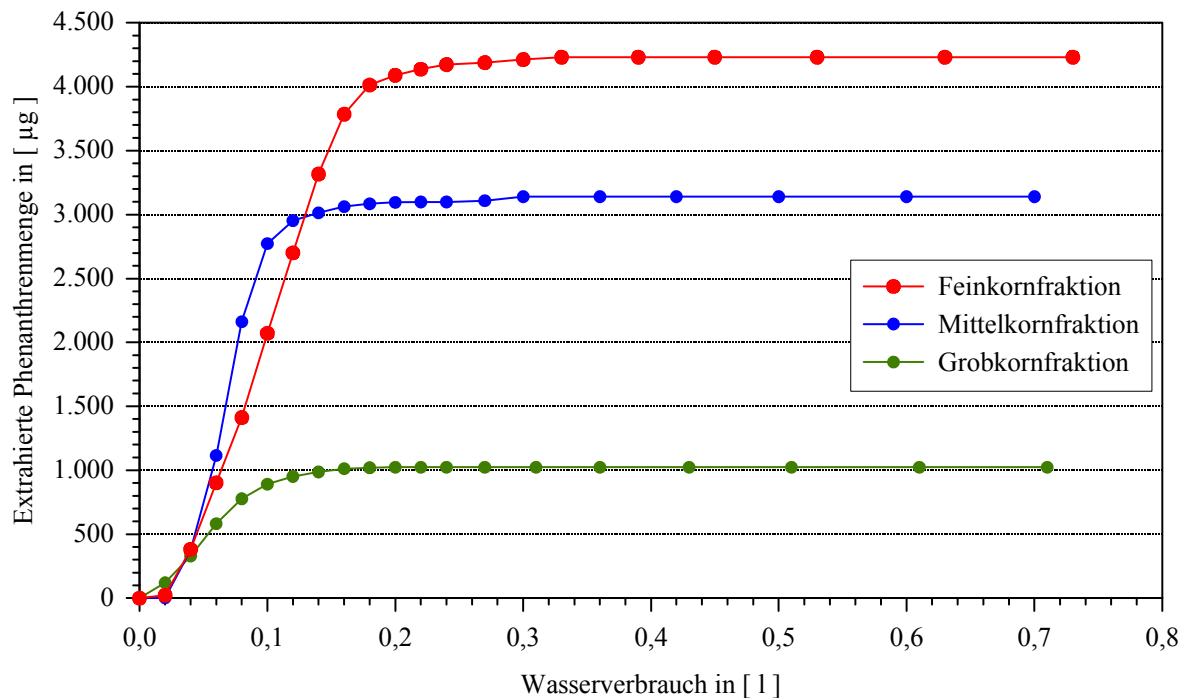


Abbildung 43: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße

Erwartungsgemäß enthält die Feinkornfraktion das Maximum an Schadstoff. Der hier abgebildete Kurvenverlauf (Abbildung 43) gilt vergleichbar für Eicosan und Naphthalin. Für die Reinigung der hoch kontaminierten Feinkornfraktion wird deutlich mehr Extraktionsmittel benötigt. Die Verlagerung der Schadstoffe von gröberen auf feinere Partikel bei langjährig kontaminierten Böden ist aus der Literatur bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit schon mehrfach zitiert. Dies begründet auch die unterschiedlichen Ausgangsschadstoffbeladungen in Abhängigkeit von der Korngröße.

4.3.2 Einfluß auf künstlich kontaminierte Proben

Bei den nachfolgend ausgewerteten Versuchen handelt es sich um den künstlich kontaminierten Boden 5, der bei Temperatur von 340 °C und einem Volumenstrom von 10 ml/min extrahiert wurde. Wie am Beispiel Naphthalin in Abbildung 44 zu entnehmen, ist kein signifikanter Einfluß der Korngröße auf das Extraktionsverhalten für künstlich kontaminierte Böden erkennbar. Ursächlich dafür wird die, im Vergleich zu real kontaminierten Böden verschiedene Form der Schadstoff-Bodenpartikel Bindung sein. Der Schadstoff wird nicht bis in die Poren oder bis ins Innere des Bodenpartikels vorgedrungen sein und sich dort abgelagert haben, sondern wird sich vermehrt an der Kornoberfläche befinden.

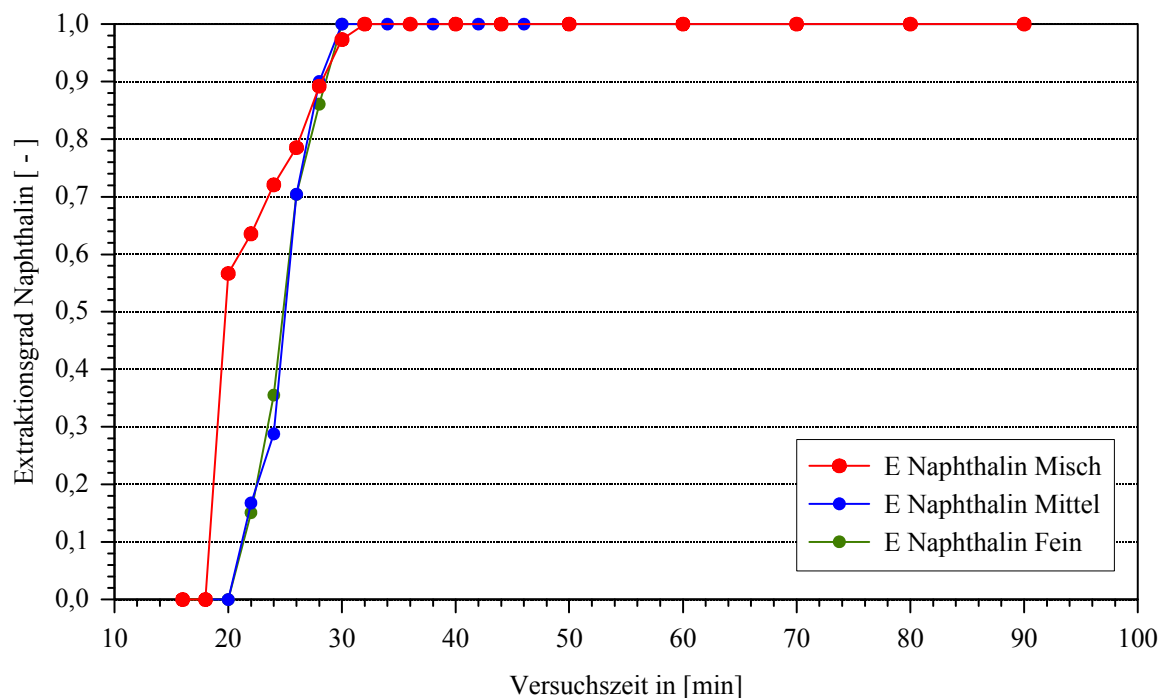


Abbildung 44: Normierte Extraktionsgrade für Naphthalin in Abhängigkeit von der Korngröße

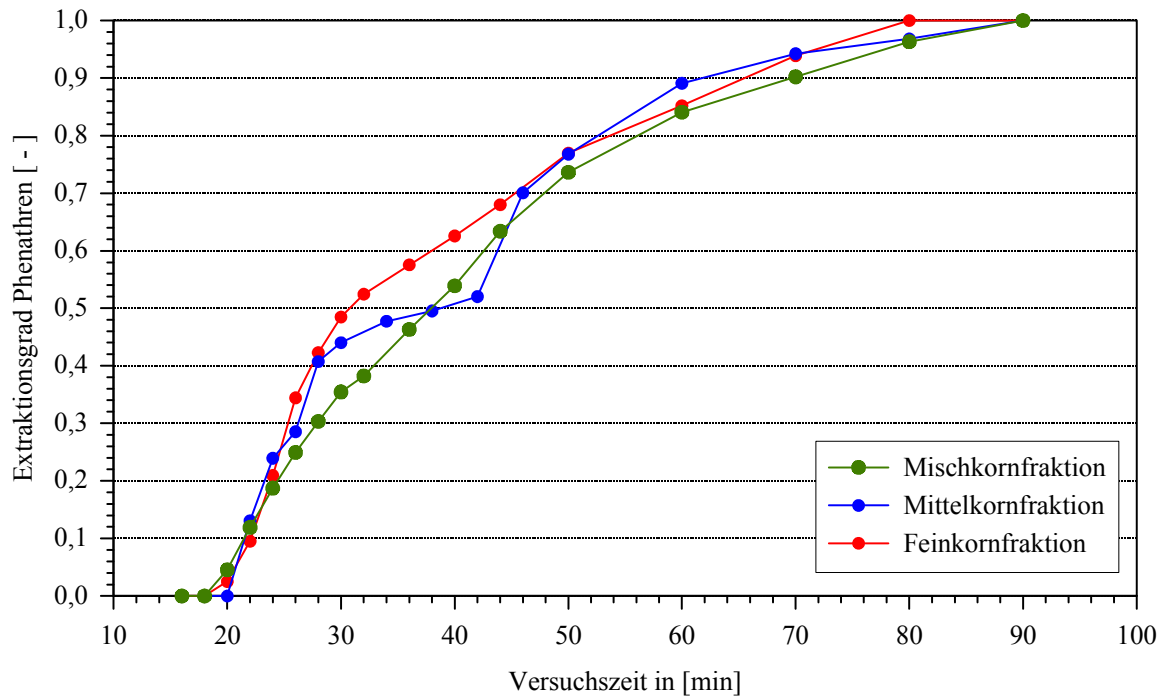


Abbildung 45: Normierte Extraktionsgrade für Phenanthren in Abhängigkeit von der Korngröße

Die Ergebnisse für Phenanthren (Abbildung 45) und n-Eicosan (Abbildung 46) bestätigen diese Vermutung.

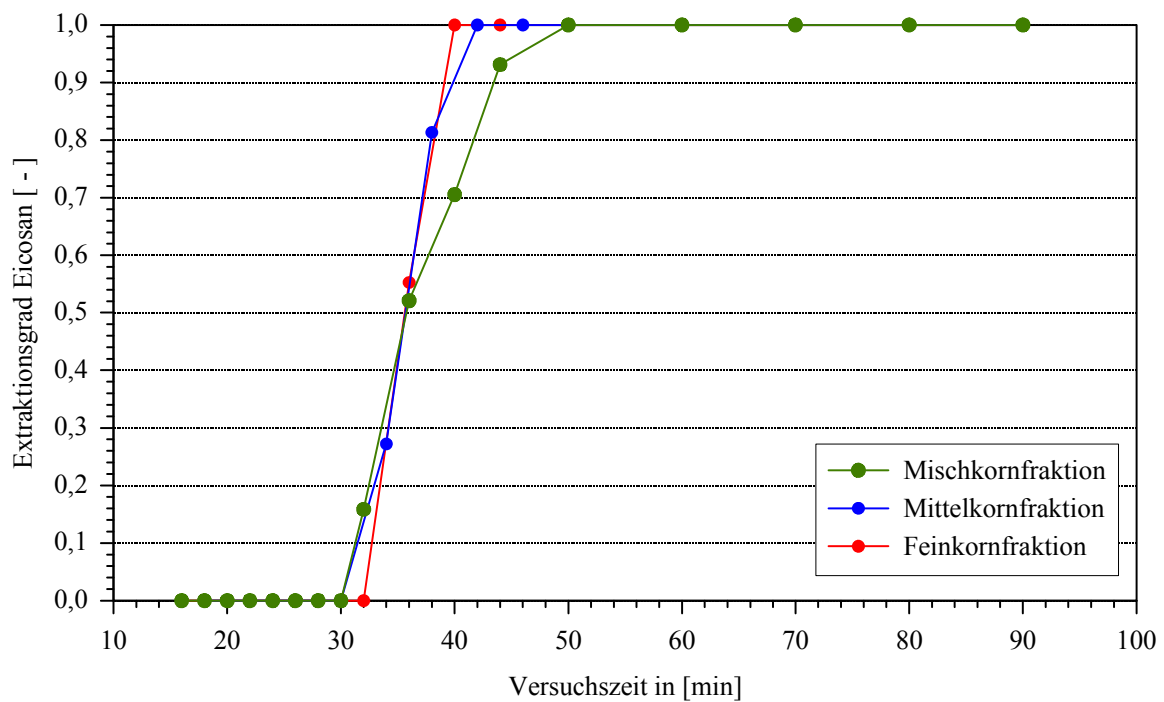


Abbildung 46: Normierte Extraktionsgrade für n-Eicosan in Abhängigkeit von der Korngröße

In Abbildung 47 ist die extrahierte Phenanthrenmenge über dem Wasserverbrauch für verschiedene Korngrößen dargestellt.

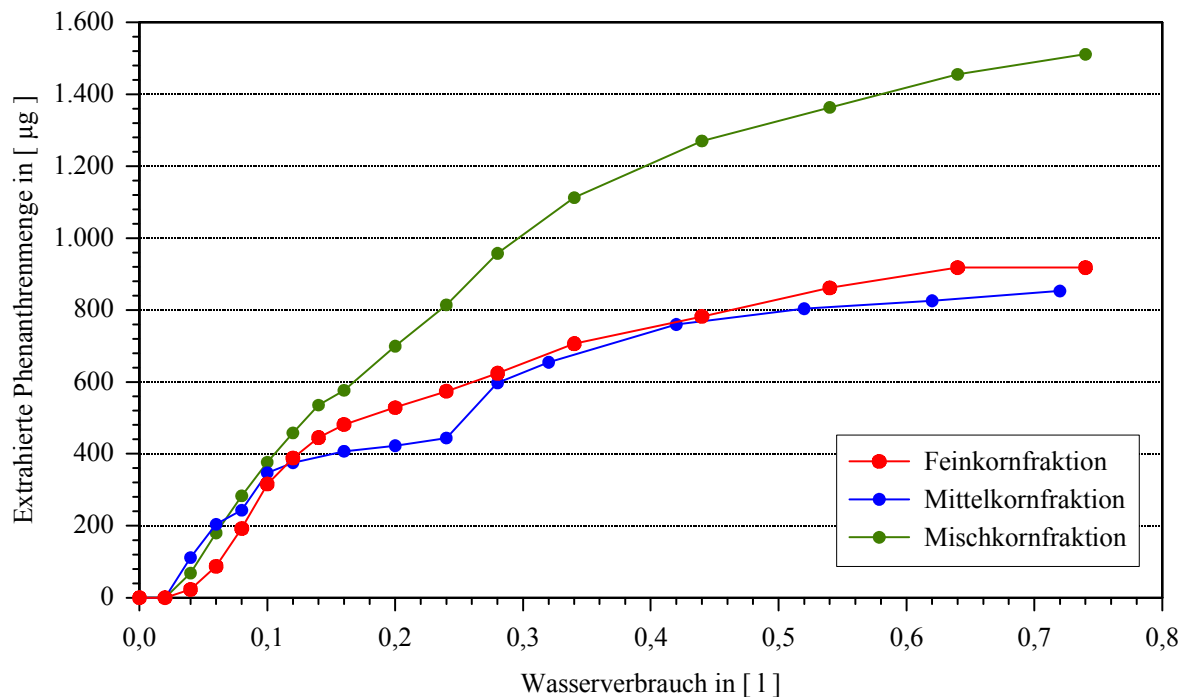


Abbildung 47: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße

Bei gleichen Ausgangsschadstoffbeladungen der Böden, das gilt für die Mittel- und Feinkornfraktion ist kein Einfluß der Korngröße auf den Extraktionsmittelverbrauch zu erkennen. Für höhere Ausgangsschadstoffbeladungen z.B. bei der Mischkornfraktion wird entsprechend mehr Extraktionsmittel zum Entfernen der Schadstoffe benötigt.

In Abbildung 48 ist die Abnahme der Schadstoffbeladung c_s in der Bodenmatrix in Bezug zur Ausgangsschadstoffbeladung c_{s0} über der Versuchszeit dargestellt. Die Abbildung soll verdeutlichen, daß die in vorangegangenen Abschnitten dargestellten Extraktionsgrade über der Versuchszeit als Kinetikkurven interpretierbar sind. Die Kurve „Bezugswert dotiert“ gibt den Extraktionsverlauf wieder, wenn als Ausgangsschadstoffbeladung c_{s0} die dotierte Schadstoffmenge angenommen wird. Die Kurven „Bezugswert gemessen“ geben den Extraktionsverlauf wieder, wenn als Ausgangsschadstoffbeladung c_{s0} die maximal extrahierte Schadstoffmenge angenommen wird.

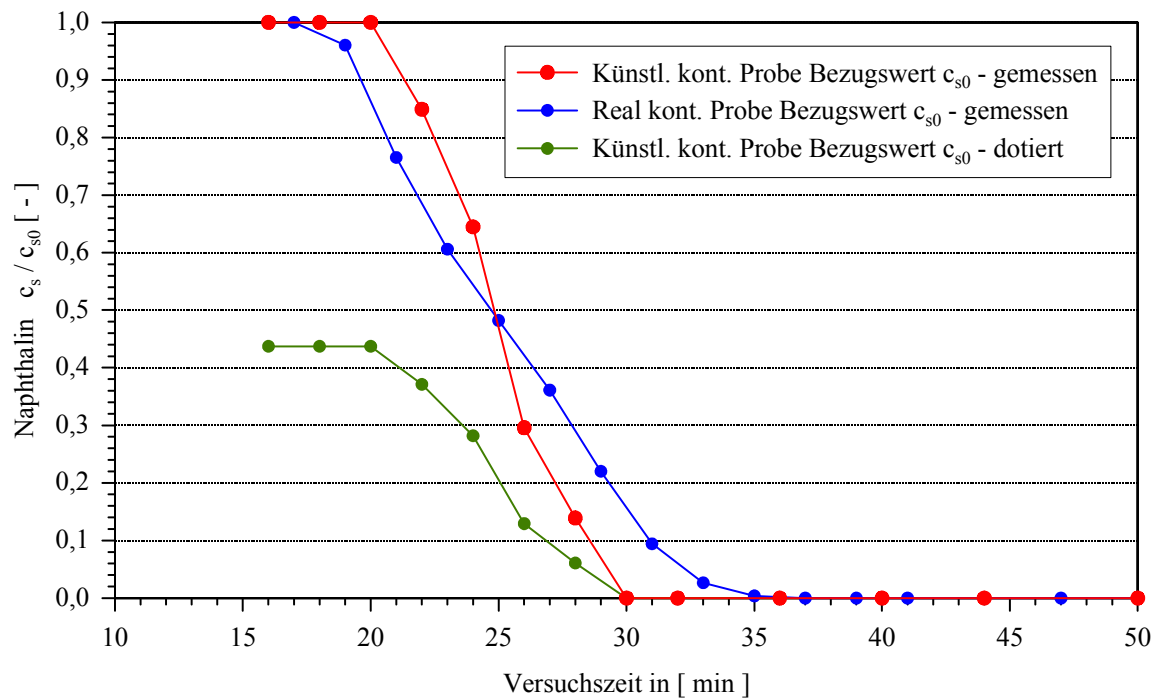


Abbildung 48: Kinetikverlauf

Die Unterschiede im Extraktionsverhalten zwischen real und künstlich kontaminierten Bodenproben, bei gleicher Korngröße und gleichen Extraktionsbedingungen lassen sich wie folgt begründen:

- unterschiedliche Bodenstruktur, Boden B5 und Boden Freese [25]
- unterschiedliche Ausgangsschadstoffbeladung c_{s0}
- Mischkontamination bei real kontaminierten Bodenproben

5 Modellierung

Für die Modellierung des Extraktionsprozesses wurden zwei Wege beschritten. Erstens erfolgte eine Beschreibung der ermittelten Versuchswerte z.B. des Extraktionsgrades oder der Konzentration des Schadstoffes in der wässrigen Phase am Reaktorausgang über die Versuchszeit mit einem geometrisch eindimensionalen Ansatz. Der Modellansatz entspricht weitestgehend den Modellen von Reverchon und Goto (Gleichung 53-55). Für die Beschreibung des Desorptionsvorganges wurde vereinfacht eine Henry Isotherme angesetzt. Die Lösung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen erfolgte durch numerische Verfahren. Dafür wurde die pde Toolbox von Matlab 6.5 eingesetzt.

Anschließend erfolgte eine Erweiterung auf eine zweidimensionale Geometrie und Auflösung der Annahme konstanter Stoffgrößen entlang der Reaktorachse z . Die Umsetzung dieses erweiterten Modellansatzes wurde mit dem Chemical Engineering Modul von Femlab 3.1 realisiert.

5.1 Modellparameter

Für die eindimensionale Berechnung gilt die Annahme konstanter Zustandsgrößen entlang der Reaktorachse z . Folgende Parameter werden für die Berechnung benötigt (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21: Modellparameter eindimensional

Parameter	
ε_{eff}	effektive Festbettporosität
u_{eff}	effektive Strömungsgeschwindigkeit
A_s	spezifische (massebezogene) Oberfläche
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
β	Stofftransportkoeffizient
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient

Die spezifische Oberfläche a_s wird näherungsweise aus folgender Gleichung 83 berechnet:

$$a_s \approx \frac{6}{\bar{x}_p} \quad \text{Gleichung 83}$$

\bar{x}_p ist die mittlere Partikelgröße der jeweiligen Korngrößenfraktion. Die berechneten Werte für die spezifische Oberfläche korrelieren mit den in [25] nach der BET Methode ermittelten.

Für die zweidimensionale Geometrie und die Berechnungen mit Femlab werden die konstanten Parameter durch geschwindigkeits- und temperaturabhängige Funktionen ersetzt. Für das thermische Modell wird die Wärmeleitfähigkeit des Reaktormaterials benötigt. Der Reaktor besteht aus hochlegiertem Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4980. Die physikalischen Eigenschaften wurden dem Werkstoffdatenblatt aus [121] entnommen.

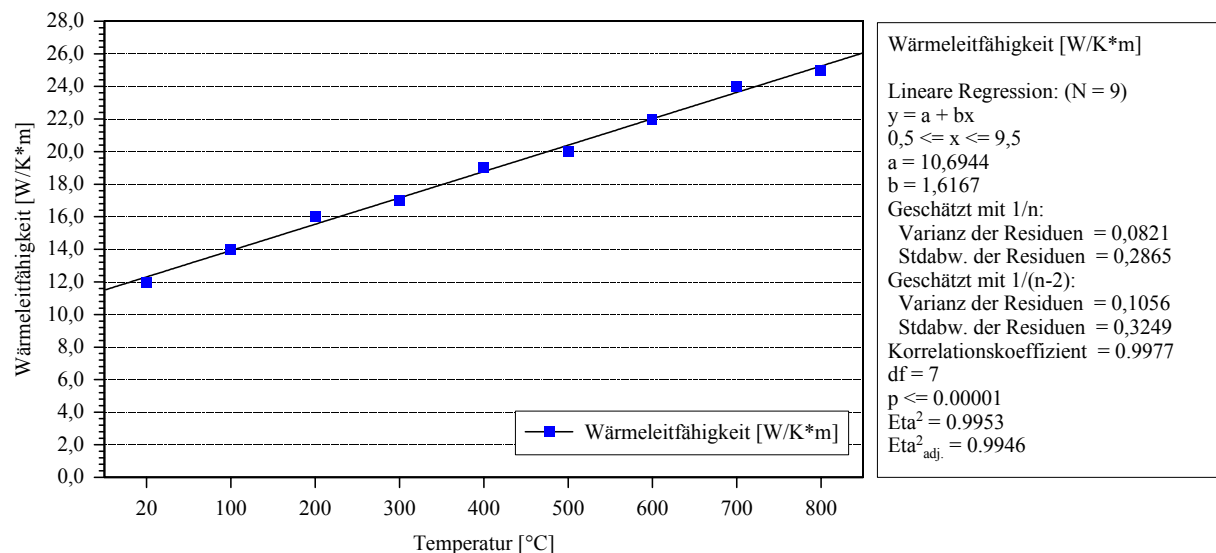


Abbildung 49: Wärmeleitfähigkeit Reaktormaterial über Temperatur

Die sich stark verändernden physikalischen Eigenschaften von Fluiden im Bereich des kritischen Punktes wurden in Kapitel 2.2.2 ansatzweise beschrieben. Für die Berechnung des Temperaturfeldes werden Gleichungen zur Beschreibung von Konvektion und Konduktion eingesetzt. Der in der Literatur [122][123][124][125] beschriebene und als vierte Art des Wärmetransportes bezeichnete Piston Effekt wird nicht berücksichtigt. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser geht am kritischen Punkt gegen Unendlich, bedingt durch die gegen Null gehende Wärmeleitfähigkeit. In Konsequenz ist überkritisches Wasser ein hochkompressibles Fluid mit sehr geringer Wärmeleitfähigkeit. Dennoch werden Phänomäne wie „Critical Speeding Up“ bei Temperaturentspannung beschrieben. Es erfolgt, trotz geringer Wärmeleit-

fähigkeit eine sehr schnelle Wärmeausbreitung im Fluid. Begründet werden diese Beobachtungen mit der enormen konvektiven Instabilität von überkritischen Fluiden. Daraus resultierende Mikroturbulenzen führen zu einer schnellen Wärmeausbreitung. Damit ist jedes Wärmeübertragungsproblem in überkritischen Fluiden auch ein fluidmechanisches Problem und vice versa. Für die Berechnungen wurde die Wärmekapazitäts-Temperatur Funktion nach Gleichung 77 modelliert:

$$c_{p_{H_2O}} = 1200 \cdot e^{(|673-T|)^{0,23}} \quad \text{Gleichung 84}$$

In Abbildung 50 ist der Verlauf der approximierten c_p - T Funktion dargestellt.

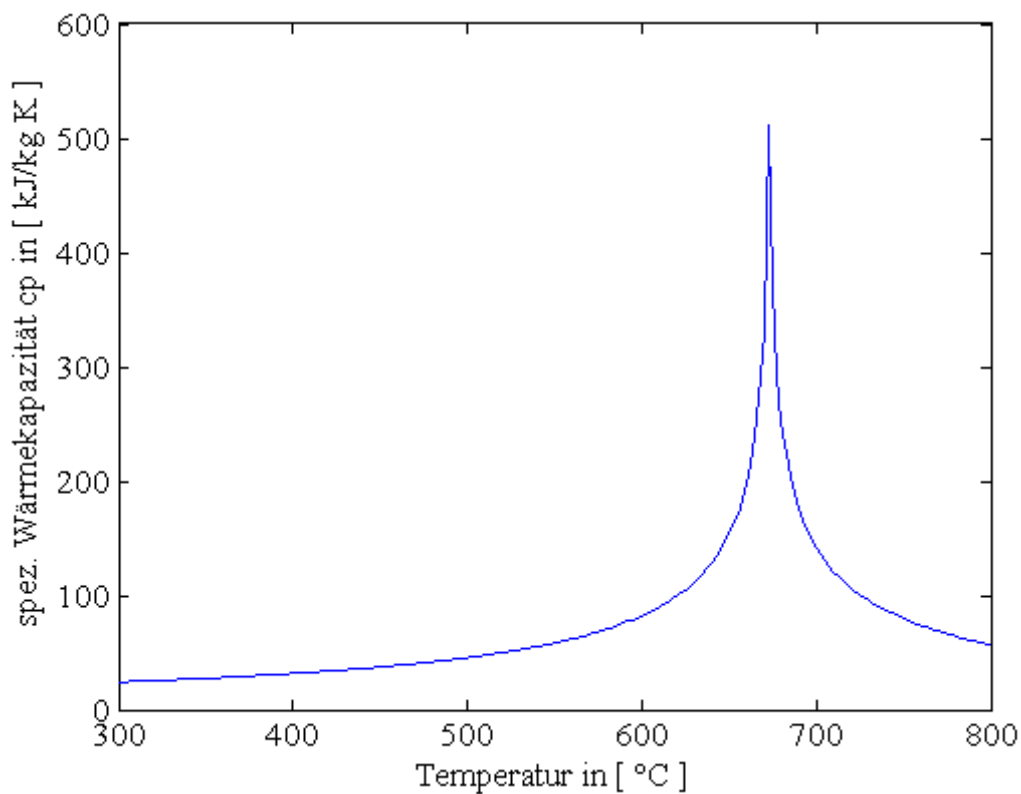


Abbildung 50: c_p - T Funktion von Wasser

Der Desorptionskoeffizient wurde nach dem Modell von Maurer [126] gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$K_{De} = K_{De,0} \cdot \left(\frac{h_{Ad}}{R \cdot T} \right) \quad \text{Gleichung 85}$$

Für den in Abbildung 51 dargestellten funktionellen Zusammenhang des Desorptionskoeffizienten von Naphthalin und der Temperatur wurde die Adsorptionseenthalpie h_{Ad} mit 50 kJ/mol und die Desorptionsgleichgewichtskonstante $K_{gl,0}$ bei Normalbedingungen, in Anlehnung an die Ausführungen in Kapitel 2.1.4 mit 1,13 angesetzt.

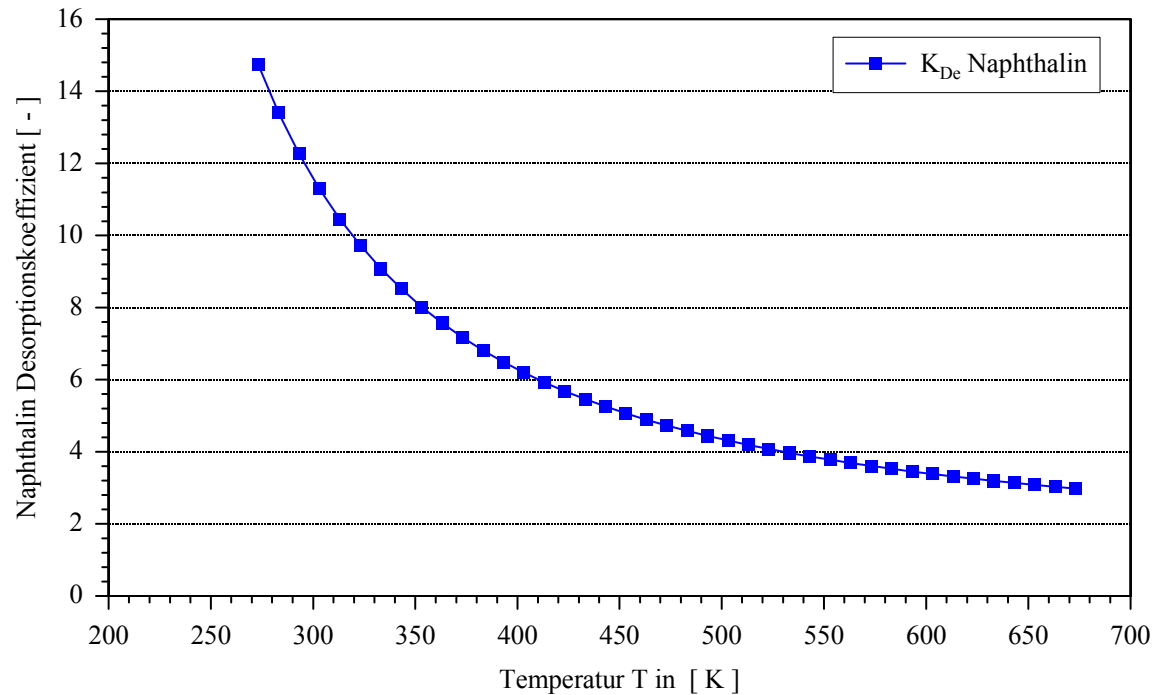


Abbildung 51: Desorptionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur

In Abbildung 52 ist der effektive Diffusionskoeffizient für Naphthalin in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die berechneten Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten wurden näherungsweise durch ein Polynom fünfter Ordnung beschrieben.

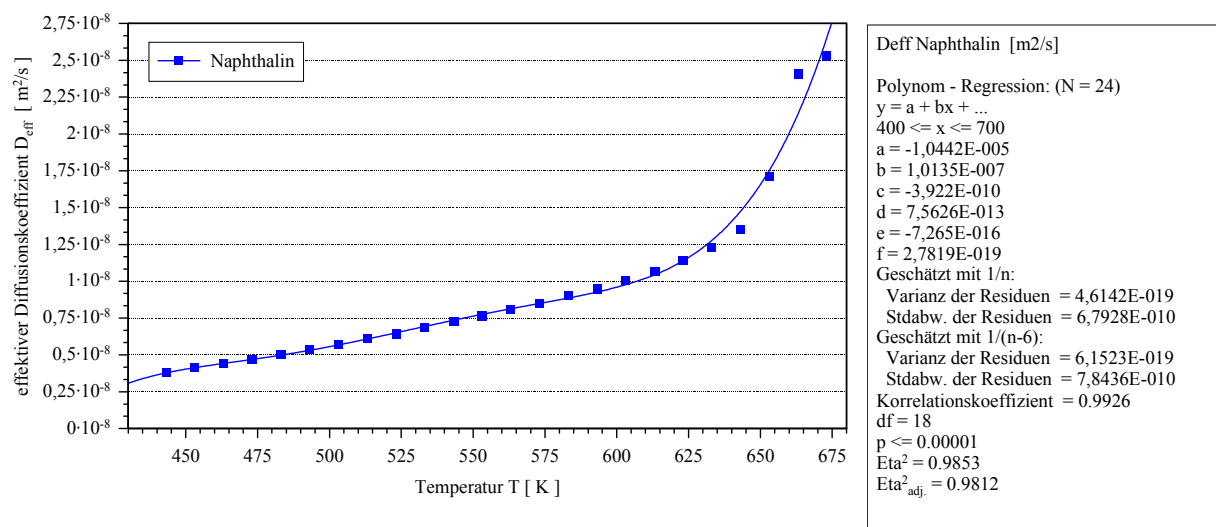


Abbildung 52: Effektiver Diffusionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur

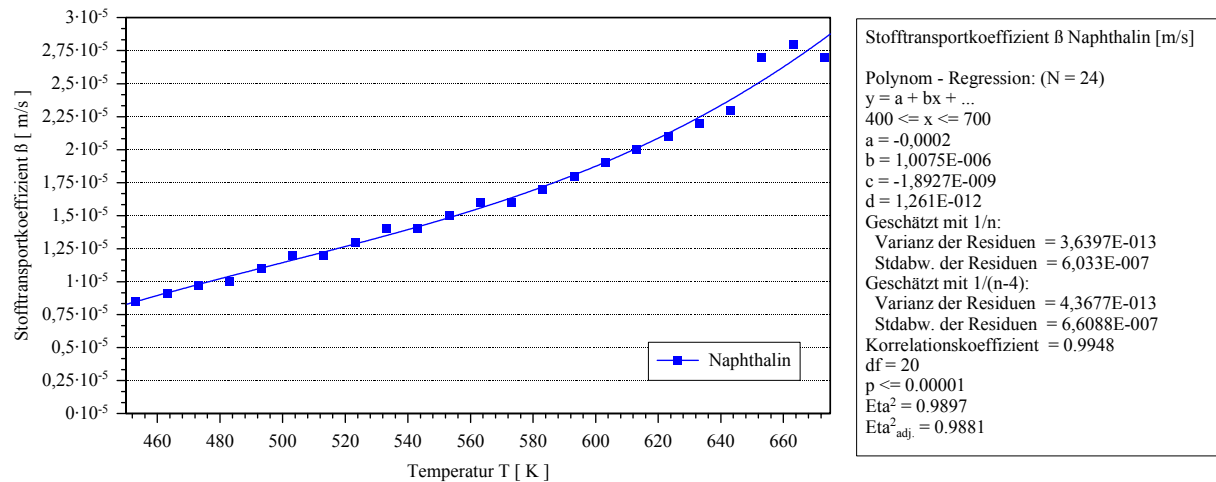


Abbildung 53: Stofftransportkoeffizient Naphthalin über der Temperatur

Der Stofftransportkoeffizient β besitzt ein Maximum im Bereich der kritischen Temperatur von Wasser. Die Abnahme des Stofftransportkoeffizienten wird mit der Abnahme der Dichte bei Überschreiten der kritischen Temperatur des Wassers begründet. In Abbildung 53 wird der Stofftransportkoeffizient von Naphthalin näherungsweise über ein Polynom dritter Ordnung beschrieben.

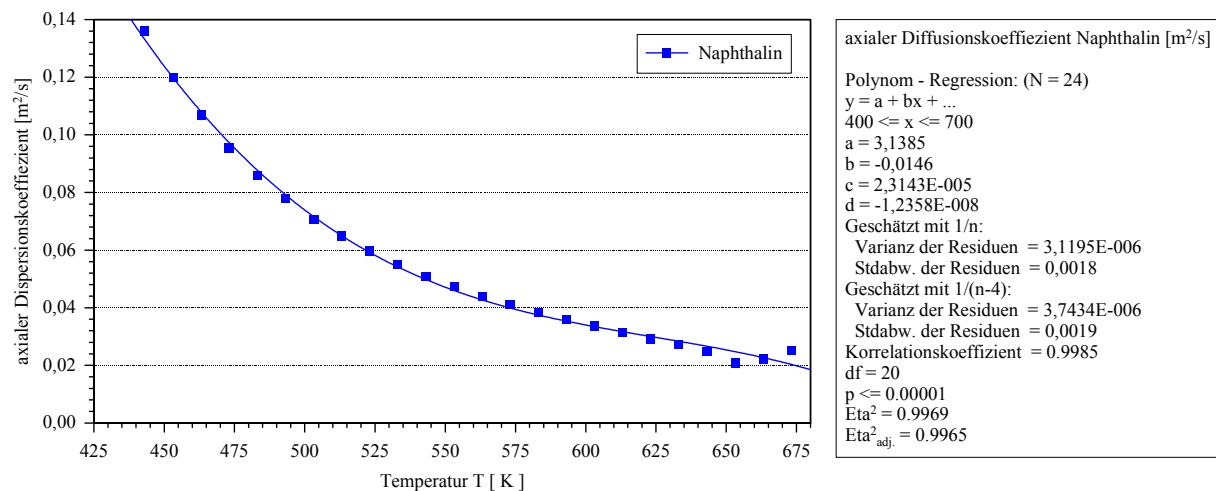


Abbildung 54: Axialer Dispersionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur

In Abbildung 54 ist der axiale Dispersionskoeffizient von Naphthalin über der Temperatur dargestellt. Der Kurvenverlauf wurde über ein Polynom dritter Ordnung beschrieben.

5.2 Modellierungsergebnisse mit MATLAB

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse der eindimensionalen Modellierung vorgestellt. In Abbildung 55 ist der Extraktionsverlauf für den Schadstoff Naphthalin für die Extraktion einer real kontaminierten Feinkornprobe bei einem Druck von 240 bar, einer Temperatur von 400 °C und einem Volumenstrom von 15 ml/min dargestellt. Es wird die Konzentration an Naphthalin in der wässrigen Phase am Reaktorausgang über die Versuchszeit t modelliert.

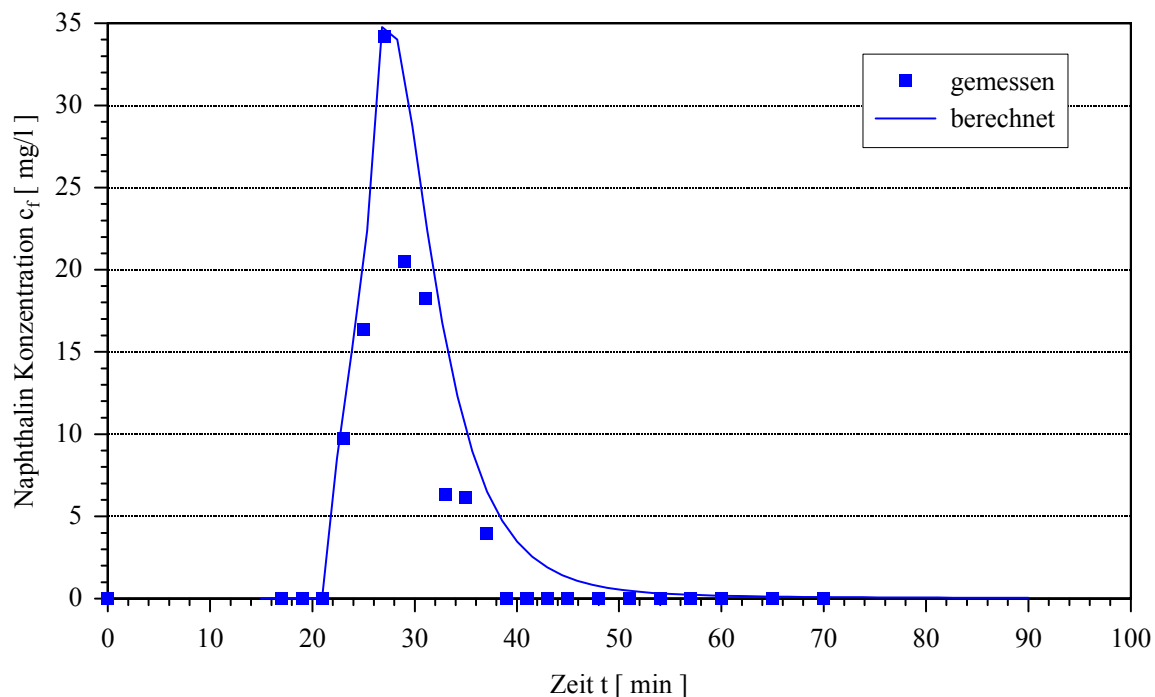


Abbildung 55: Naphthalinkonzentration in wässriger Phase über Versuchszeit

In Abbildung 56 wurde das beschriebene Modell auf das Extraktionsverhalten von Naphthalin und Phenanthren einer real kontaminierten Mittelkornfraktion angewendet. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 340 °C, einem Druck von 240 bar und einem Volumenstrom von 15 ml/min durchgeführt. Für die Darstellung wurden normierte Extraktionsgrade verwendet. Der Desorptionskoeffizient K_{De} wurde erst nach Maurer berechnet und anschließend nochmals an die Messwerte angepasst.

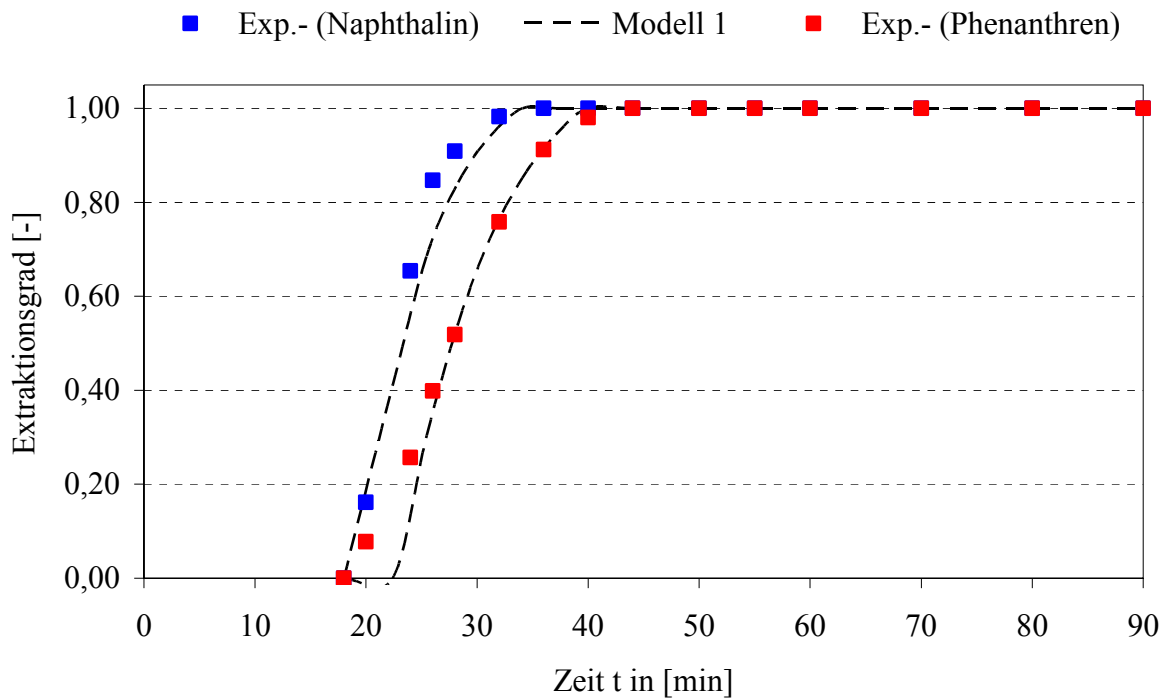


Abbildung 56: Modellierung des Extraktionsgrades

Die Parameter des Modelldatensatzes sind in der folgenden Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22: Modellparameter

	β_f in [m/s]	D_{ax} in [m ² /s]	K_{De} [-]
Naphthalin	$2,03 \cdot 10^{-05}$	$5,08 \cdot 10^{-06}$	1,32
Phenanthren	$8,09 \cdot 10^{-05}$	$7,71 \cdot 10^{-06}$	2,05

Desorptionskoeffizient K_{De} ist Schadstoff-Boden spezifisch, aber auch temperaturabhängig. Abbildung 57 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Desorptionskoeffizienten. Trotz der nachträglichen Anpassung der Werte für den Desorptionskoeffizienten an die Messergebnisse der Extraktionsversuche, wird der temperaturabhängige Verlauf des Desorptionskoeffizienten mit dem Modell nach Maurer relativ gut wiedergegeben (vergleiche Abbildung 51). Im absoluten Vergleich werden mit dem Modell nach Maurer größere Desorptionskoeffizienten berechnet, als bei Ermittlung von K_{De} über Anpassung an die Versuchsergebnisse.

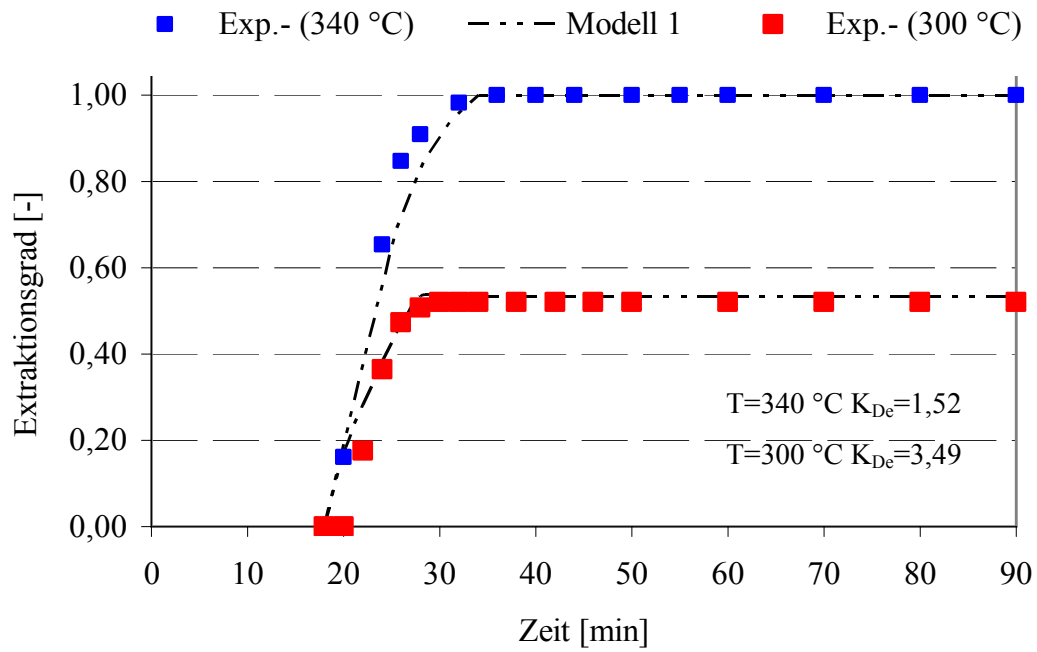


Abbildung 57: Abhängigkeit des Desorptionskoeffizienten K_{De} von der Temperatur T bei der Extraktion von Naphthalin

5.3 Modellierungsergebnisse mit FEMLAB

Nachfolgend sollen die Ergebnisse zur Geschwindigkeitsverteilung des Fluids im Reaktor, der Temperaturverteilung im Reaktor sowie der Verteilung des Schadstoffes in der Bodenmatrix dargestellt werden. In Abbildung 58 ist das Geschwindigkeitsfeld bei einem parabelförmig vorgegebenen Einströmprofil dargestellt. Es ist zu erkennen, daß trotz der porösen Struktur der Bodenschüttung keine Homogenisierung des Geschwindigkeitsprofils erfolgt, sondern sich ein über den gesamten Reaktorquerschnitt variables Geschwindigkeitsfeld ausbildet. Das Geschwindigkeitsfeld wurde stationär für einen Volumenstrom von 5 ml/min und eine Mittelkornfraktion berechnet.

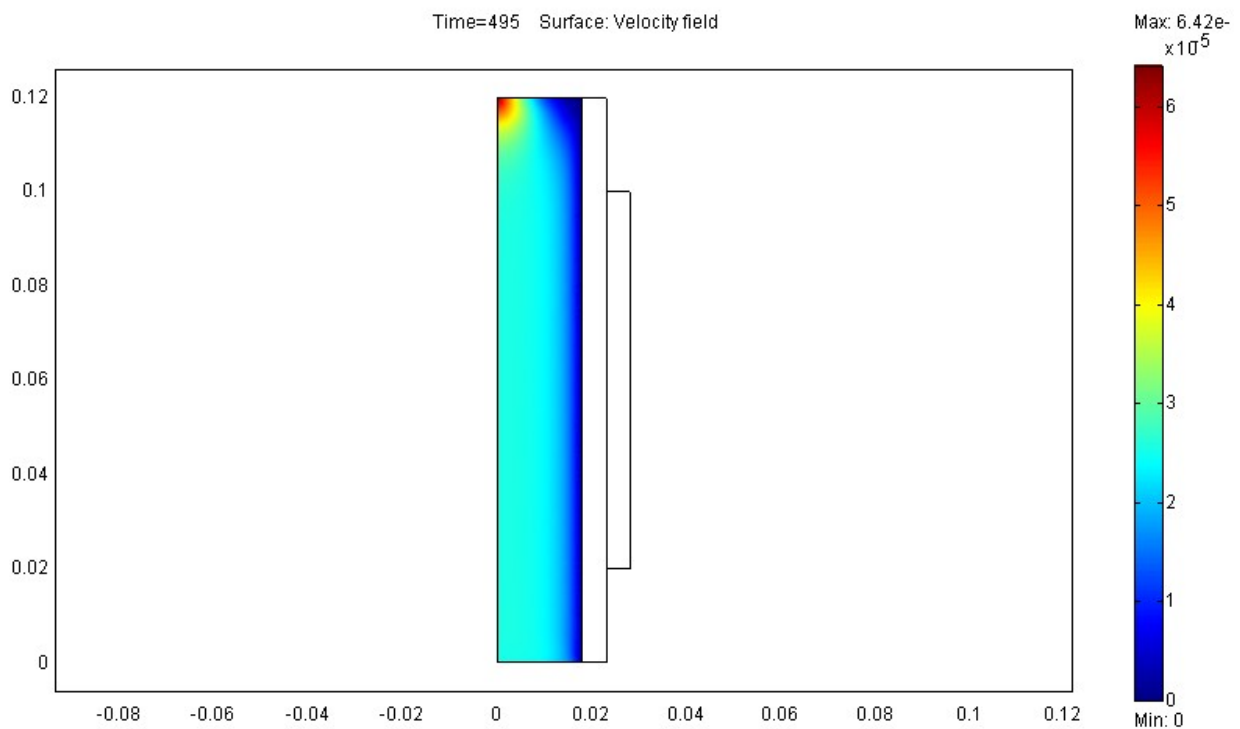


Abbildung 58: Geschwindigkeitsfeld im Reaktor bei 5 ml/min

Über die Definition von Bereichen mit erhöhter bzw. verringerter Porosität bzw. Durchlässigkeitsbeiwerten sind somit Phänomene wie Randgängigkeit oder Kanalbildungen simulierbar. In Abbildung 59 ist die Temperaturverteilung im Reaktor für verschiedene Zeiten dargestellt. Die Wärmeausbreitung erfolgt von der Reaktorwand ausgehend in den Reaktor. Erkennbar ist die Überlagerung der Wärmeausbreitung durch das Strömungsfeld.

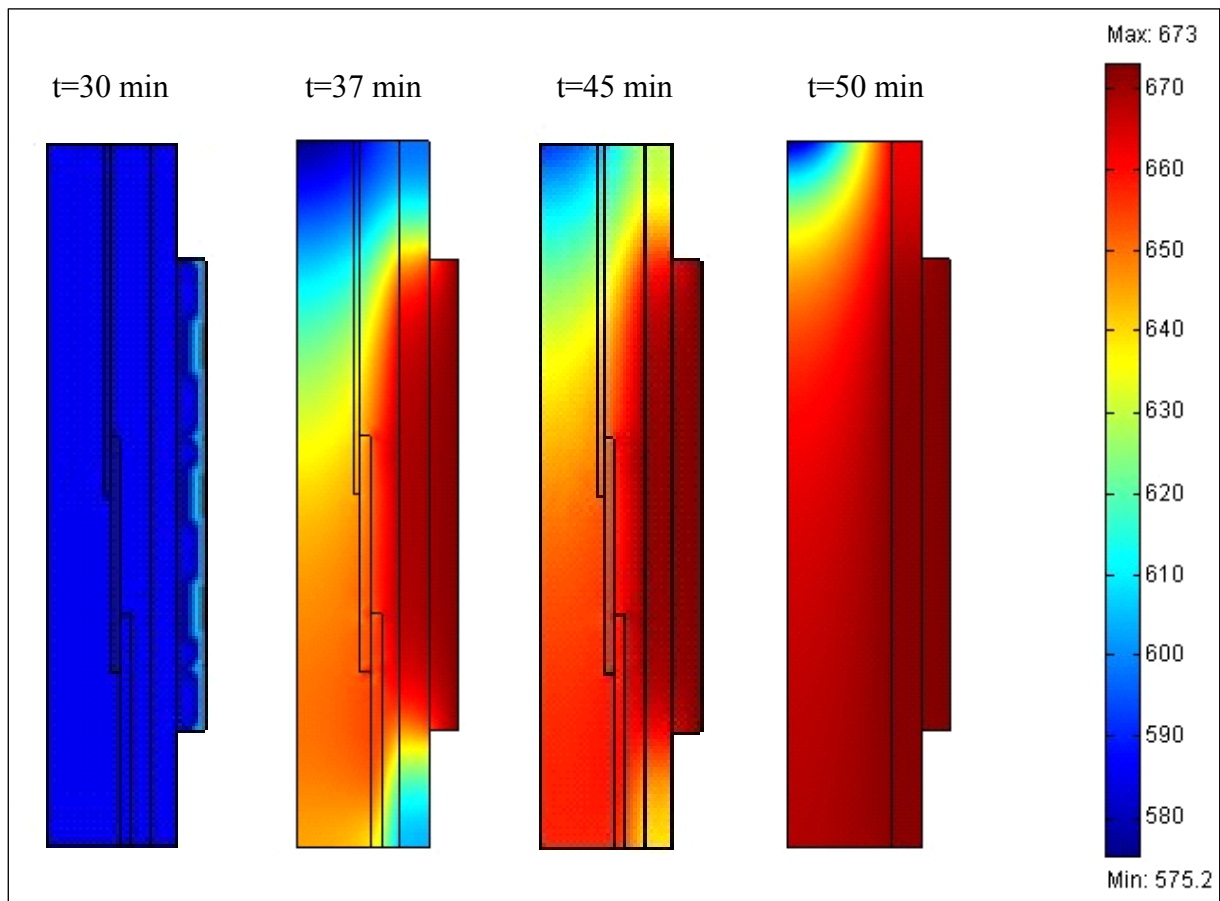


Abbildung 59: Temperaturfeld in K bei verschiedenen Zeiten $t^* > 0$

Die Berechnung des Geschwindigkeits- und des Temperaturfeldes ermöglichen eine Verbesserung der Extraktionsbedingung im Reaktor hinsichtlich einer Homogenisierung der physikalischen Bedingungen über dem Reaktorquerschnitt. Desweiteren werden Aussagen für einen scale up der Extraktionseinheitermöglicht. In Abbildung 60 ist die normierte Konzentrationsverteilung c_s/c_{s0} (Schadstoffbeladung zum Zeitpunkt $t^* > 0$ in Bezug zur Ausgangsschadstoffbeladung) in der Bodenmatrix für verschiedene Zeiten dargestellt. Die Schadstoffverteilung in der Bodenschüttung wird über Massenbilanzierung aus der Schadstoffkonzentration c_f in der fluiden Phase ermittelt. Es ist deutlich die Überlagerung der Stofftransportvorgänge durch das Geschwindigkeits- und das Temperaturfeld zu erkennen. Es kommt zur Ausbildung einer Konzentrationsfront, die sich entlang der z-Achse in Richtung Reaktorausgang bewegt. Dieses annähernd S-förmige Konzentrationsprofil resultiert aus dem parabelförmigen Geschwindigkeitsprofil im Reaktor, der inhomogenen Temperaturverteilung im Reaktor (Einfluß der beheizten Wand) und den Stofftransportvorgängen (Desorption, Diffusion und Konvektion).

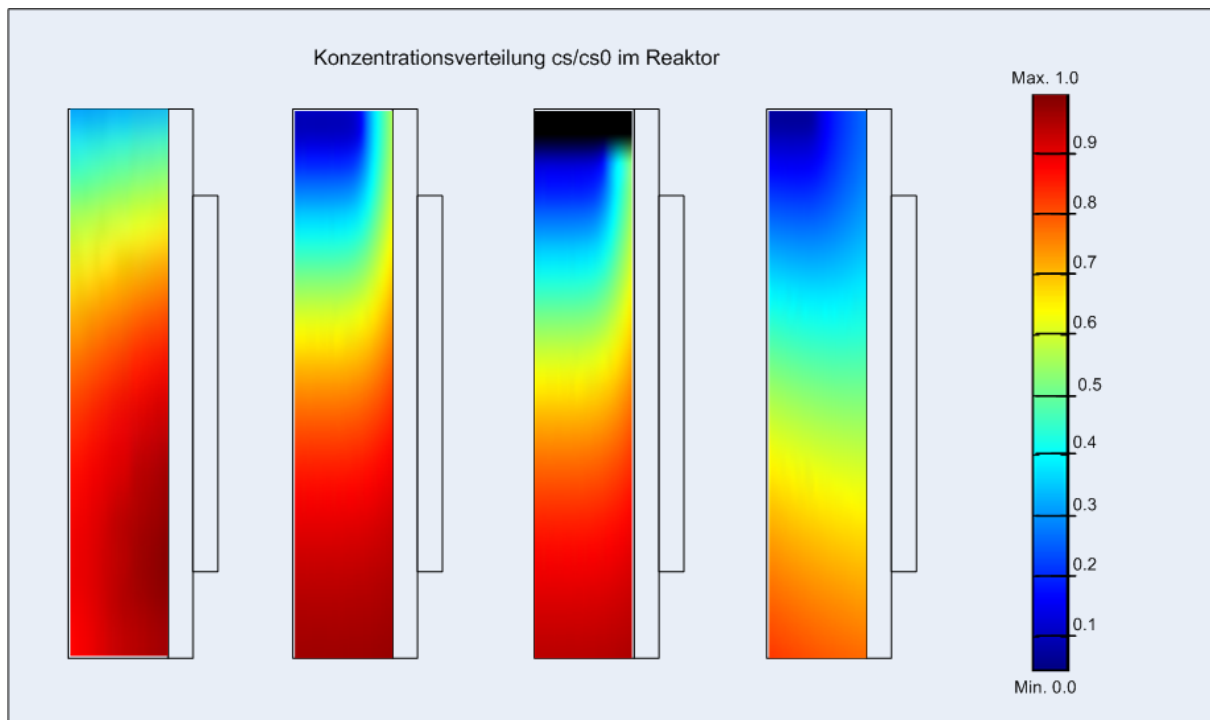


Abbildung 60: Konzentrationsverteilung im Reaktor

Die Erstellung von Prozessmodellen verfolgt das Ziel, das Ein- und Ausgangsverhalten des betrachteten Systems zu beschreiben. Die entwickelten Modelle sind Konstruktionen aus gewichteten Verbindungen zwischen Input- und Outputparametern, die Wechselwirkungen und Gesetzmäßigkeiten zwischen Prozessparametern in qualitativer und quantitativer Form charakterisieren. Das Vorhandensein direkter Zusammenhänge zwischen zwei oder mehreren Prozessparametern erlaubt die individuelle Festlegung, ob ein Prozessparameter als Eingangsgröße oder als Ausgangsgröße betrachtet wird. Insbesondere lässt sich damit eine sogenannte „inverse Fragestellung“ beantworten. Von besonderem Interesse ist jedoch die folgende Frage: "Für die Einstellung bestimmter Ausgangsgrößen sind welche Eingangsparameter erforderlich?" Damit besteht die Möglichkeit der Erstellung inverser Prozessmodelle. Ein solches Modell ist in der Lage, bei bekanntem Endzustand des Extraktionsprozesses, z.B. Sanierungsziele, gesetzliche Grenzwerte die dafür erforderlichen Eingangsparameter zu bestimmen. Als Grundlage dafür dienen bereits gefundene Zusammenhänge zwischen den betrachteten Prozessparametern. Reale Prozessoutputs wie z. B. die Konzentration der gelösten Schadstoffe im Wasser, Extraktionsgrad oder absoluter Wasserverbrauch werden dazu als Zielgrößen definiert. Dabei wird auf der Basis bereits gefundener Gesetzmäßigkeiten zwischen den Prozessparametern nach den dafür erforderlichen Eingangsgrößen gesucht. Auf diese Weise kann z. B. die erforderliche Temperatur zur Einstellung des entsprechenden Endzustandes des Extraktionsprozesses bestimmt werden. Auf Grundlage inverser Modelle können Kostenmodelle entwickelt und Aussage zu Sanierungskosten pro Tonne Boden gemacht werden.

6 Fehlerdiskussion der Ergebnisse

Die Messung von physikalischen Größen ist grundsätzlich fehlerbehaftet. Je nach Ursache der Abweichung vom wahren Wert unterscheidet man grobe, systematische und zufällige Fehler. Grobe Fehler können z. B. durch starke äußere Einflüsse oder beim falschen Ablesen entstehen. Sie sind als Ausreißer erkennbar, die eliminiert werden können. Systematische Fehler entstehen z. B. durch Kalibrierfehler oder Funktionsfehler der Messgeräte. Bei der Wiederholung eines Versuchs unter gleichen Bedingungen sind Größe und Vorzeichen eines systematischen Fehlers gleichbleibend. Zufällige Fehler haben dagegen einen statistischen Charakter, wobei die Messwerte unter den gleichen Bedingungen um einen Mittelwert streuen. Sie sind durch eine Mittelwertbildung aus einer genügend großen Anzahl von Messwerten zu eliminieren bzw. zu verringern.

Für die Fehlerbetrachtung ist grundsätzlich eine Unterscheidung zwischen zufälligen und systematischen Fehlergrößen vorzunehmen, um den Betrag und die Orientierung der Abweichung in Hinsicht auf die Berechnung oder Modellierung bestimmen zu können. Zusätzlich werden die Einflußgrößen auf den Extraktionsprozess nach Fehlern oder Abweichungen untersucht. Beides lässt sich in einer Reihenentwicklung nach Taylor beschreiben und additiv zu einer Gesamtabweichung zusammenfassen. Systematische Fehler sind nicht Gegenstand einer Fehlerberechnung. Die Fehler der Messgrößen oder Messungenauigkeiten werden im Folgenden diskutiert.

- Organikanalyse

Die Konzentration der Schadstoffe wird mit Gaschromatographen bestimmt und ergeben sich aus zwei fehlerbehafteten Werten, dem Kalibrierfaktor und der Peakfläche für die jeweilige Substanz. Der relative Fehler der Kalibrierfaktoren beträgt ca. 3 %. Für eine ausreichend hohe Konzentration können die Peakflächen mit einer Genauigkeit von etwa 1 % bestimmt werden. Es ist jedoch zu beachten, daß der Fehler der Peakflächen bei sehr kleinen Konzentrationen erhöht ist und an der Nachweisgrenze 100 % beträgt.

- Druck

Der Gesamtdruck wird mit einem Transmetrics Druckaufnehmer (Messbereich 600 bar) gemessen und mit einem AMR Datenlogger Typ Almemo 2290-8 gespeichert. Bedingt durch das Druckhalteventil treten während einer Versuchsreihe geringe Schwankungen des Gesamtdruckes auf, so daß der Druck insgesamt mit einem relativen Fehler von $\pm 2,5$ % angegeben werden muss.

- Temperatur

Die Temperatur des Reaktors wird mit NiCr-Ni Temperaturfühlern direkt an der Reaktorwand mit einer Genauigkeit von ± 1 K gemessen. Die Regelung der Temperatur erfolgt über PID Regler (Eurotherm, Serie 91).

- Volumenstrom

Der Flüssigkeitsdosierung erfolgt über eine Gilson HPLC Pumpe vom Typ 305 Piston Pump. Der maximale Volumenstrom beträgt 25 ml/min bei einem Druck von 280 bar. Der relative Fehler der Massendurchflußregler (Brooks 5850 TR) beträgt nach Herstellerangaben $\pm 0,5$ %. Da die Genauigkeit der Regler unterhalb von 5 % des Regelbereiches vermindert ist, wurde dieser Bereich in den Messungen weitestgehend vermieden.

- Bodenmasse

Die Bestimmung der Masse des Bodens geschieht mit einer Analysenwaage der Fa. Sartorius, deren Reproduzierbarkeit vom Hersteller mit $\pm 0,1$ mg angegeben wird. Dies entspricht bei Probenmengen von etwa 10 g einem relativen Fehler von 0,001 %. Der Fehler bei der Einwaage der Bodenmasse ist vernachlässigbar klein im Vergleich zu den zuvor genannten Fehlern der anderen Messgrößen.

- Schadstoffmasse

Die Bestimmung der Masse bei der Einwaage der Schadstoffe für die Dotierung geschieht mit einer Analysenwaage ST 200 der Firma Ströhlein, deren Reproduzierbarkeit vom Hersteller mit $\pm 1,7$ mg bei 100 g Einwaage angegeben wird. Dies entspricht einem relativen Fehler von 0,017 %.

Die Genauigkeit, der aus den Meßwerten abgeleiteten Größen, ergibt sich aus den Fehlern der Meßwerte durch Anwendung des Gaußschen Fehlerfortpflanzungs-Gesetzes. Ein weiterer Fehlerfaktor besteht in dem systemimmanenten geringen Volumen in der Probeschleife. Eine z.B. durch mittransportierte Schwebeteilchen ungenaue Bestimmung des Volumens der Probeschleife führt zu erheblichen Schwankungen in den daraus abgeleiteten Massenbilanzen. Die aus den Rohdaten berechneten Konzentrationen der Schadstoffe in der wässrigen Phase zum jeweiligen Zeitpunkt t^* können zum Teil stark fehlerbehaftet sein.

Der größte Fehler bei der Auswertung der Extraktionsergebnisse resultiert aus der nicht gegebenen Reproduzierbarkeit der Einzelmessung. Dies lässt sich mit den bereits angesprochenen Schwankungen der Materialeigenschaften des Naturstoffes Boden sowie der inhomogenen Schadstoffverteilung im Boden begründen. Die Extraktionsergebnisse für Phenanthren ließen sich am besten verifizieren und auswerten. Für den Schadstoff Naphthalin weisen die Ver-

suchsergebnisse teils erhebliche Schwankungen auf. Begründet werden kann das mit der um den Faktor 10 größeren Flüchtigkeit im Vergleich zu Phenanthren, was zu Schwankungen in der Ausgangskonzentration, auch bei den dotierten Proben führt. Desweiteren besteht die Vermutung, die von Factsage Berechnungen gestützt wird, daß sich Phenanthren bei den Druck- und Temperaturbedingungen zu Naphthalin, Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid sowie weiteren Spaltprodukten zersetzt. Diese naszierenden Naphthalin Moleküle beeinträchtigen die Analysenergebnisse und nachfolgend die Massebilanzen. n-Eicosan lag bei einer Reihe von Versuchen unterhalb der Nachweisgrenze. Es wird von hydrolytischen bzw. oxidativen Zersetzungsreaktionen ausgegangen. Derartige Effekte sind aus der Literatur bekannt und ansatzweise beschrieben [127][128][129][130][131]. Es werden Anwendungen zitiert um hochmolekulare Verbindungen aufzuschließen und einem biologischem Abbau zuzuführen oder die Schadstoffe unter thermischer Einwirkung vollständig zu zersetzen.

Die inhomogene Verteilung von Materialparametern und die damit einhergehende Verteilung der Schadstoffe im Boden stellen häufig ein Problem bei einer verallgemeinerten Bewertung der Eigenschaften des Untersuchungsobjektes dar. Dabei variieren bodenphysikalische Parameter, wie Feinkornanteil, Dichte, Korndichte, Porenanteil oder Wassergehalt jeder eingesetzten Probe. Das heißt, daß alle Extraktionsergebnisse lediglich als Stichproben anzusehen sind, welche die realen Bodeneigenschaften nur für die untersuchte Bodenprobe beschreiben. Die Qualität und die Genauigkeit bzw. die Wahrscheinlichkeit des Zutreffens der Aussagen über das Extraktionsverhalten und damit korrelierenden Materialeigenschaften für einen darüber hinausgehenden Bereich steigen mit dem Stichprobenumfang. Eine einfache Methode zur Überprüfung der Gültigkeit der Korrelationen ist der direkte Vergleich gemessener und berechneter Parameter einschließlich einer statistischen Auswertung des dabei festgestellten Fehlers. Oft liegen Extraktionsdaten jedoch nicht in ausreichender Anzahl vor oder können aus Kostengründen nicht im erforderlichen Umfang durchgeführt werden. Sollen dennoch subjektive Fehler durch bloße „ingenieurmäßige Festlegung“ der Gültigkeitsgrenzen vermieden werden, ist die Anwendung statistischer Kennzahlen und einfacher statistischer Tests empfehlenswert. Es sei darauf verwiesen, daß statistische Tests niemals beweisend sind, sondern nur aufgestellte Hypothesen stützen oder verwerfen können.

Zum Vergleich mehrerer Datenmengen sowie zur Abgrenzung von Ausreißern können sogenannte Boxplots erstellt werden. Das erlaubt eine Aussage darüber, ob sich zwei Datenreihen „signifikant unterscheiden“. Auf diese Weise können Extraktionsergebnisse miteinander verglichen werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Einführend werden Aussagen zu verschiedenen Bodensystemen, Art möglicher Kontaminationen, Stand der Technik und Wissenschaft zur Bodensanierung und deren gesetzliche Grundlagen getroffen. Anschließend werden die historischen Entwicklungen, aktuelle Anwendungen und theoretische Grundlagen überkritischer Fluide erörtert, thermodynamische Eigenschaften vorgestellt und Berechnungen zum Phasenverhalten sowie zur Löslichkeiten organischer Stoffe in überkritischem Wasser auf Basis der GIBBS Enthalpie und von Fugazitätsgleichgewichten durchgeführt. Verschiedene Modellansätze aus der Literatur und eigene Erweiterungen zur Beschreibung des Extraktionsprozesses mit überkritischen Fluiden bilden den Übergang zum praktischen Einstieg in die die Thematik der Extraktion von organischen Schadstoffen aus Böden mit überkritischem Wasser. Nachfolgend wird die Extraktion mit überkritischem Wasser zur Sanierung organisch kontaminierter Böden als innovatives und effektives Bodenbehandlungsverfahren vorgestellt. Die praktischen Arbeiten umfassten systematische Parameterstudien zum Einfluß von Temperatur, dem Volumenstrom und der Korngröße auf das Extraktionsverhalten organischer Schadstoffe aus Böden mit nahe- und überkritischem Wasser. Dabei wurden die Extraktionsversuche an real und künstlich kontaminierten Böden durchgeführt. Ausgewählte Leitsubstanzen waren Naphthalin, Phenanthren als Modellschadstoffe für polyaromatische Kohlenwasserstoffe und n-Eicosan als Modellschadstoff für langkettige Alkanverbindungen. Die erzielten Extraktionsergebnisse unterscheiden sich, je nach eingesetzter Bodenmatrix, ob künstlich oder real kontaminiert und wurden getrennt bewertet. Ursächlich für dieses differenzierte Extraktionsverhalten sind die unterschiedlichen Boden-Schadstoff-Bindungen, die vorhandene Mischkontamination real kontaminierter Bodenproben und die Heterogenität von Bodenproben an sich. Selbst ein Lagerungszeitraum der künstlich kontaminierten Bodenproben von über 2 ½ Jahren konnte keine vergleichbare Boden-Schadstoff-Bindung erzeugen.

Eine Erhöhung der Extraktionstemperatur führt zu höheren Extraktionsgraden und einer verbesserten Extraktionskinetik bei real und künstlich kontaminierten Bodenproben. Dies lässt sich auf, mit steigender Temperatur verbesserter Löslichkeit der organischen Schadstoffe im überkritischen Wasser und dem verbesserten Stofftransport begründen. Eine Erhöhung des Volumenstromes führt im untersuchten Volumenstrombereich zu einer Erhöhung des Extraktionsgrades und zu einer verbesserten Extraktionskinetik. Ursächlich dafür sind die bei erhöhten Volumenströmen veränderten Strömungsbedingungen und damit verbesserten Stoffaustauschbedingungen. Dies gilt für real und künstlich kontaminierte Bodenproben. Ein Einfluß

der Korngröße auf das Extraktionsverhalten künstlich kontaminierter Bodenproben konnte nicht signifikant nachgewiesen werden. Bei real kontaminierten Bodenproben überlagert der Einfluß unterschiedlicher Ausgangsschadstoffbeladungen der jeweiligen Kornfraktion den Einfluß der Korngröße. Für annähernd gleich beladene Korngrößenklassen gilt, es ist ein Einfluß auf die Extraktionskinetik nachweisbar. Die Kinetik der Extraktion wird von groberen zu feineren Körnern reduziert.

Die erzielten Versuchsergebnisse wurden weiterführend mit unterschiedlichen Modellansätzen korreliert. Eingang in die Modelle fanden dabei die theoretischen Berechnungen von Löslichkeitsgleichgewichten organischer Schadstoffe in überkritischem Wasser. Für die Modellierung wurde von einer Abfolge von Desorption, Diffusion und Konvektion ausgegangen. Die eindimensionale Modellierung lieferte qualitativ und quantitativ gute Ergebnisse und korrelierte mit den Versuchsergebnissen. Anschließend erfolgte eine Erweiterung der Modellgleichungen auf eine zweidimensionale Geometrie und die Auflösung der Annahme konstanter Stoffgrößen entlang der Reaktorachse. Dieser erweiterte, multiphysikalische Ansatz basierend auf einem System gekoppelter partieller Differentialgleichungen lieferte qualitativ übereinstimmende Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Arbeit schließen vorhandene Lücken die bei der exakten Modellierung des Extraktionsprozesses von organischen Schadstoffen aus Böden bestanden und lassen sich in vollständige Bilanzmodelle zur Bodensanierung [132] einfügen. Eine weitere Erkenntnis ist die Überlagerung von physikalischen Einflüssen, wie z.B. Löslichkeit oder Diffusion durch das Desorptionsverhalten der Schadstoffe. Es sind für eine Verbesserung der Modellierungsergebnisse exaktere Aussagen zur Bindung der Schadstoffe an/in Bodenpartikeln notwendig. Ausblickend gilt es Extraktionsergebnisse mit dem Organikgehalt (Humusanteil) und der BET Oberfläche der Böden zu korrelieren, Ansätze zur technischen Umsetzung des Verfahrens (Ein- und Ausschleußung des Materials, Beständigkeit des Reaktormaterials) zu finden und erweiterte Untersuchungen zum Verhalten organischer Stoffe in überkritischen Phasen (Löslichkeiten, Hydrolyse, Oxidation) durchzuführen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesumweltministerium / 9. Konferenz der *International Soil Conservation Organisation* August 1996 Bonn
- [2] Andrews, A.T.; Ahlert, R.C.; Kosson, D.S.; Environ. Prog., 9, 1990, S. 204-210
- [3] Michel, S.; Schulz, S.: „Extraktion von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Böden mit überkritischen Gasen“, Chemie-Ingenieur-Technik, 64, Nr.2, 1992
- [4] Luetge, C.; Schulz, S.: „Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren“, Chemie-Ingenieur-Technik, 65 Nr.4, 1993 Weinheim
- [5] Yu, X.; Wang, X.; Bartha, R.; Rosen, J.D.; Environ. Sc. Technol., 24, 1990, S. 1732-1738
- [6] Hawthorne, S.B.; Yang, Y.; Miller, D.J.: „Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub- and supercritical water“, Analytic Chemistry (Washington), 66, Nr.18, 1994
- [7] Onuska, F.I.; Terry, K.A.; J. High Res. Chrom., 12, 1989, 357-361
- [8] v. Holst, C.; Schlesing, H.; Liese, C.; Chemosphere, 44, 1992, 1367-1373
- [9] Sielschott, W.; Frischhkorn, C.; Schwuger, M.: „Sanierung von PAH- und PCB-kontaminierten Böden durch überkritische Extraktion“, Chem.-Ing.-Techn., 65, Nr.4, 1993
- [10] Brady, B.O.; Kao, P.C.; Dooley, K.M.; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1987, 261-68
- [11] Firus, A.: „Reinigung von Bodenmaterial durch Extraktion und Reaktion mit überkritischem Wasser und Kohlendioxid“, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 1996
- [12] Misch, B.: „Reinigung mischkontaminierten Bodenmaterials und kontinuierliche Extraktion von Feststoffen mit überkritischen Fluiden“, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 2001
- [13] Hugo, A.; Altlastensanierung und Bodenschutz: Planung und Durchführung von Sanierungsmaßnahmen; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1999
- [14] Scheffer & Schachtschnabel et al, Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998
- [15] Henke, G. A.; Altlastensanierung: Aus der Praxis für die Praxis; Vulkan-Verlag, Essen 1998
- [16] Fent, K.; Ökotoxikologie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1998

- [17] Fellenberg, G.; Chemie der Umweltbelastung; 2., überarb. und erw. Aufl., Teubner Studienbücher, Stuttgart 1992
- [18] Heintz, A.; Chemie und Umwelt: ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen; 4., aktual. u. erw. Aufl., Vieweg Verlag, Wiesbaden 1996
- [19] <http://www.umweltbundesamt.de>
- [20] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.): Materialien zur Altlastenbehandlung 2000, Altlasten-Aktuell Nr.7, Dresden 2000
- [21] Umweltbundesamt (UBA, Hrsg.): Bundesweite Übersicht zur Altlastenerfassung, Berlin, Dez. 1998
- [22] Henke, Gustav A.; Altlastensanierung: Aus der Praxis für die Praxis; Vulkan-Verlag, Essen 1998
- [23] Gerd Brunner „Stofftrennung mit überkritischen Gasen“. Chem.-Ing.-Tech. 59. Nr 1. S 12-22. 1987
- [24] Schmitz, H.J.; Bodenbehandlungsanlagen erzielten 1999 Rekordergebnis; WLB Wasser, Luft, Boden 9/2000
- [25] Freese, C.: „Untersuchungen zur Reinigung organisch kontaminierter Böden mit sub- und überkritischen Wasserphasen“, Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 2004
- [26] Franzius, V.; Möglichkeiten zur Bodensanierung; Chem. -Ing. -Tech. 63, Nr.4, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991
- [27] Rulkens, W.H.; Bruning, H.: „Clean up possibilities of contaminated soil by extraction and wet classification: effect of particle size, pollutant properties and physical stat of the pollutants“, Contaminated Soil '95, Vol. II, Kluwer Academic Publishers, London, 761-773
- [28] Sparks, D. L.: „Environmental Soil Chemistry“, Academic Press San Diego, 1995
- [29] <http://www.uvm.badenwuertenberg.de>
- [30] Lewandowski; Leitschuh; Koß: „Schadstoffe im Boden“, Springer Verlag, 1997
- [31] Welp, G.; Brümmer, W.: „Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition“, J. Plant Nutr. Soil Sci. 162 (1999) S. 155-161
- [32] Maraqa, M.; Zhao, X.; Wallace, R. B. ; Voice, T. C. : „Retardation Coefficients of Nonionic Organic Compounds Determined by Batch and Column Techniques“, Soil Sci. Soc. Am. J. 62 (1998) S. 142-152
- [33] Böttcher, J.; Puhlmann, M.; Springob, G.: „Variabilität der Sulfatsorption in einem Gley-Podsol aus Sand unter Kiefernforst“, J. Plant Nutr. Soil Sci. 162 (1999) S. 113-121

- [34] Brauer, H.: "Handbuch des Umweltschutzes und der Umwelttechnik", Bd. 1, Springer Verlag 1997
- [35] Bamberger, Thomas: Adsorptionsgleichgewichte von Kohlendioxid und Naphtalin auf Silicagel unter hohem Druck. Karlsruhe, Univ., Diss., 1996
- [36] Blümel, S.: "Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Schwefelhexafluorid an graphitisiertem Kohlenstoff im kritischen Gebiet mit einem volumetrischen Differenzverfahren", Dissertation, Ruhr Universität Bochum, 1984
- [37] Findenegg, G.H.: "Physical Adsorption of Fluids at high Temperatures and high Pressures", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 1974, 1281-1285
- [38] Lewandowski, H.: „Adsorptionsuntersuchungen im kritischen Zustandsgebiet eines fluiden Stoffes mittels eines volumetrischen Differenzenverfahrens“, Dissertation, Ruhr Universität Bochum, 1989
- [39] Specovius, J.; Findenegg, G.H.: „Physical Adsorption of Gases at High Pressures; Argon and Methane onto Graphitized Carbon Black“, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 1978, 174-180
- [40] Fischer, J.; Specovius, J.; Findenegg, G.H.: „Quantitative Beschreibung der Adsorption von Gasen bei erhöhten Drücken“, Chem. Ing. Technik, 50, 1978, 41-42
- [41] Harting, P.: „Thermodynamische Beschreibung von Hochdruck Adsorptionsisothermen“, Zfl. Mitteilungen, 161, 1990, 9-23
- [42] Weingart, P.; Walters, W.C.: „Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon“, Environ. Sci. Technol., 18, 1984, 395-403
- [43] Herden, H.; Hoffman, J.; Harting, P.: „Zur Adsorption von Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoff an Aktivkohlen“, Chem. Techn., 42, 1990, 211-214
- [44] Schwarzenbach, René P; Gschwend, Philip M.; Imboden, Dieter M.: Environmental Organic Chemistry, 2nd Edition. New York [u.a.]: Wiley 2003
- [45] Ko, Seok-Oh; Schlautman, Mark A.; Carraway, Elizabeth R.: Partitioning of Hydrophobic Organic Compounds to Sorbed Surfactants. – 1. Experimental Studies. In: Environment Science Technology 32 (1998), S. 2769 – 2775
- [46] Ko, Seok-Oh; Schlautman, Mark A.: Partitioning of Hydrophobic Organic Compounds to Sorbed Surfactants. – 2. Model Development/Predictions for Surfactant-Enhanced Remediation Applications. In: Environment Science Technology 32 (1998), S. 2776 – 2781

- [47] Carmo, Ana M.; Hundal, Lakhwinder S.; Thompson, Michael L.: "Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Siol Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients", In: Environment Science Technology 34 (2000), S. 4363 – 4369
- [48] Stahl, Quirin, Gerard: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination. Berlin: Springer, 1987
- [49] Drescher, Martin G.: Einfluß verschiedener Betriebsparameter auf die Hochdruck-Feststoffextraktion ölhaltiger Naturstoffe. Erlangen, Nürnberg, Univ., Diss., 1995
- [50] Lürken, Franz: Feststoffreaktionen mit überkritischem CO₂: Verfahrenstechnische Einflüsse von Betriebsparametern und Störgrößen. Erlangen, Nürnberg, Univ., Diss., 1993
- [51] Schneider, Gerhard M.: Extraction with Supercritical Gases. Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel: Verlag Chemie, 1980
- [52] Wagner, W.; Span, R.; Bosen, C.: „Wasser und Wasserdampf“. IAPWS-IF 97. Springer Electronic media
- [53] Peter Grathwohl „Diffusion in natural Porous Media. Contaminant Transport, Sorption / Desorption and Dissolution Kinetics“. Kluwer Academic Publishers 1998
- [54] Chao-Hong, He: "Prediction of Binary Diffusion Coefficients of Solutes in Supercritical Solvents", AIChE Journal, 43, 11, 1997
- [55] Chung-Sung Tan, Din-Chung Liou: „Modeling of Desorption at Supercritical Conditions". AIChE Journal 35. Nr. 6. 1029-1031. 1989
- [56] Akgerman, Aydin; Yeo, Sang-Do: "Supercritical Extraction of Organic Mixtures from Aqueous Solutions", AIChE Journal, 43, 11, 1997
- [57] Buchwald, A.; Kauschus, W.: "Description of the solubilities of solids in supercritical fluids", Journal of Chrom. A, 777, 1997, 283-287
- [58] Sassi, P.R., Mourier, P.; Caudé, M.H.: "Measurement of Diffusion Coefficients in Supercritical Carbon Dioxide and Correlation with the Equation of Wilke and Chang", Analyt. Chem., 59, 1987, 1164-1170
- [59] Perry Green, Don W. Green: „Perry's Chemical Engineers Handbook“. Mc Graw Hill. 1997
- [60] Motonobu Goto. J.M.Smith . Ben J.McCoy „Kinetics and Mass Transfer for Supercritical Fluid Extraction of Wood". Ind. Eng. Chem. Res 29. Nr. 2. 282-289. 1990
- [61] Kalaga, A.; Trebble, M.: "Mass Transfer from a Solid Sphere to a Supercritical Fluid", Proceedings of the 3rd international Symp. On Supercritical Fluids, Strasbourg, 1994

- [62] Tan, C.S.; Liou, D.C.: "Fluid-Solid Mass Transfer in a Supercritical Fluid Extractor", Chem. Eng. J. 1988, 38, 17-22
- [63] Zehnder, B.; Trepp, Ch., The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 6, 1993, 131
- [64] Rowe, P.N.; Claxton, K.T.; Lewis, J.B.; Trans. Instn. Chem. Engrs., Vol. 43, 1965, T14
- [65] Kalaga, A.; Trebble, M.: "Mass Transfer from a Solid Sphere to a Supercritical Fluid", Proceedings of the 7. Meeting on Supercritical Fluids Particles Design Materials and Natural Product Processing, Antibes, 2000
- [66] Chung-Sung Tan. Din-Chung Liou „Axial Dispersion of Supercritical Carbon Dioxide in Packed Beds". Ind. Eng. Chem. Res. 28. 1246-1250. 1989
- [67] Kukowski, H.: "Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden", Dissertation, Universität Kiel, 1989
- [68] Abdulagatov, I.M.; Bazaev, A.R.: "p-V-T-x Measurements of Aqueous Mixtures at Supercritical Conditions", Int. J. Thermophys., 1993, 14, 231-250
- [69] Alwani, V.Z.; Schneider, G.M.: "Phase Equilibria, Critical Phenomena and PVT Data in Binary Mixtures of Water with Aromatic Hydrocarbons up to 420 °C and 220 bar", Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., 1967, 71, 294-301
- [70] Brunner, E.: "Fluid Mixtures at High Pressures. IX. Phase Separation and Critical Phenomena in 23 (n-Alkane+Water) Mixtures", J. Chem. Thermodyn., 1990, 22, 335-353
- [71] Kiran, E.; Brennecke, J.F.: "Supercritical Fluid Engineering Science", ACS Symposium Series 514, American Chemical Society, Washington DC, 1993
- [72] Levelt Sengers: "Solubility near the Solvents Critical Point", J. Supercritical Fluids, 1991, 4, 215-222
- [73] Carl L Yans „Chemical Properties Handbook". Mc Graw-Hill 1999
- [74] Wisniak, J.; Apelblat, A.; Segura, H.: "Prediction of gas-solid equilibrium equations of state", Fluid Phase Equilibria, 147, 1998, 45-64
- [75] Schneider, G.: "Phasengleichgewichte in flüssigen Systemen bei hohen Drücken", Berichte Bunsengesellschaft Phys. Chemie, 1966, 70, 5, 497-612
- [76] Basil O Brady „Supercritical Extraction of Toxic Organic from Soils". Ind.Eng.Chem.Res. Vol.26. 261-268. 1987
- [77] Ding-Yu Peng. Donad B Robinson A „New Two-Constant Equation of State". Ind.Eng.Chem.Fundam. Vol 15 (1). 1976
- [78] William J Schmitt. Robert C Reid „Solubility of monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids". J. Chem. Eng. Data 31. 204-212 1986

- [79] Tony Clifford „Fundamentals of Supercritical Fluids”. Oxford Science Publications 1999
- [80] David J Miller. Steven B Hawthorne „Solubility of Polycyclic aromatic Hydrocarbons in Subcritical Water from 298 K to 498 K”. J. Chem. Eng. Data 43. 1043-1047. 1998
- [81] P.Missal. K.Hedden „Überkritisches Wasser als Extraktionsmittel für feste Brennstoffe“. Chemie-Technik 19. Jahrgang Nr.7. S 56-62. 1990
- [82] Erdogan Kiran. Pablo G Debendetti. Cor J Peters „Supercritical Fluids. Fundamentals and Application”. Kluwer Academic Publishers 1998
- [83] <http://webbook.nist.gov>
- [84] Sabbah, R.; Watik, L.El.:“New Reference Materials for the Calibration (Temperature and Energy) of Differential Thermal Analysers and Scanning Calorimeters“, J. of Thermal Analysis, 38, 1992, 855-863
- [85] Rai, U.S.; Singh, O.P.:“Some thermodynamics aspects of organic eutectics succinonitrile-phenanthrene systems”, Indian. J. Chem., 1987, 26A, 947-949
- [86] Torres-Gomez, L.A.; Barreiro-Rodriguez, G.:“A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry”, Thermochimica Acta, 124, 1988, 229-233
- [87] Finke; Messerly; et al.:“Comprehensive thermodynamic studies of seven aromatic hydrocarbons”, J. Chem. Thermodyn., 9, 1977, 937-956
- [88] D’Ans; Lax:“Taschenbuch für Chemiker und Physiker”, Band II Organische Verbindungen, Vierte Auflage, 1983, Springer Verlag Berlin
- [89] Thomas, B. G.; Brimacombe, J. K.:“Process modeling, Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy”. Academic Press, 1997
- [90] Mandolesi, H. D.; Piraino, S. T., Conyers, D. W., et al.:“A Philosophy And Approach For End-Point Control at ALGOMA”, McMaster Symposium No. 9, 1981, BOF End Point Determination
- [91] Dahms, A.: Stoffübertragung bei überkritischen Extraktionen zweier schwerflüchtiger Aromaten und ihrer binären Gemische aus porösen Feststoffen. Fortschritt – Berichte VDI Reihe 3, 225. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1990
- [92] Koinecke, A.:“Einsatzmöglichkeiten der superkritischen Flüssigextraktion in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln in Böden“, Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 1999. <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=956963641>

- [93] Seidel, Oliver, Steiner; Rudolf: Erprobung einer Verfahrenskombination aus Hochdruck-Feststoffextraktion und Absorption am Beispiel der Aromengewinnung. In: Chemie Ingenieur Technik 74 (12/2001), S. 1770 – 1773
- [94] Treybal, R.E.: "Mass Transfer Operations", McGraw-Hill Book Company, 3. Auflage, 1977
- [95] Brauer, H. „Stoffaustausch einschließlich chemischer reaktionen“, Verlag Sauerländer AG, Aarau, Schweiz, 19971
- [96] Dwivedi, P.N.; Upadhyay, S.N.: "Particle Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds", Indust. Eng. Chem., Proc. Design and Dev., 16, 1977, 157-165
- [97] Nowak, K.; Brunner, G.: "Extraktion und Abbau organischer Verunreinigungen mit überkritischem Wasser zur Dekontamination von Böden", Chem.-Ing. Technik 64, 1992,2, 188-189
- [98] Hense, H.: "Untersuchung zur axialen und radialen Dispersion bei der Extraktion pflanzlicher Naturstoffe mittels überkritischer Gase". Hamburg–Harburg, Techn. Univ., Diss., 1997
- [99] Reiß, I.; Schleußinger, A.; Schulz, S: „Bodensanierung durch Hochdruckextraktion“, Chemie in unserer Zeit, 4, 1994
- [100] Kunert, D.; Lütge, C.; Schleußinger, A.; Schulz, S.: „Verfahrensoptimierung der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung“, Chem.-Ing.-Tech., 5, 1994
- [101] Luetge, C.; Schulz, S: „Hochdruckextraktion als Bodensanierungsverfahren“, Chemie-Ingenieur-Technik, 1992, 65, 4
- [102] Michel S.: "Grundlagenuntersuchungen zur Extraktion von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus kontaminierten Böden mit überkritischem Kohlendioxid", Diss. Universität Dortmund, 1992
- [103] Schleussinger, A.; Reiss, I.; Schulz, S.: "Schleppmitteleinfluß auf die Hochdruckextraktion kontaminierter Böden" Chemie-Ingenieur-Technik, 1996, 68
- [104] Ynag, Yu; Miller, D.J.: "Subcritical water extraction of polychlorinated biphenyls from soil and sediment", Analyt. Chem., 1995, 67, 4571-4576
- [105] Goto, M.: "modelling supercritical fluid extraction processes involving solute solid interaction", J. Chem. Eng. Japan, 31, 1998, 2, 171-177
- [106] Sielschott, W.: "Sanierung von PAh und PCB kontaminierten Böden durch überkritische Extraktion", Chem. Ing. Technik, 65, 1993, 4, 434-436

- [107] Nahal, A.: "Extraktion organischer Schadstoffe aus real- und künstlich kontaminierten Böden mit überkritischem Wasser", Großer Beleg, Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik, TU Bergakademie Freiberg, 2001
- [108] E.Reverchon. C.Marrone „Supercritical extraction of clove bud essential oil : isolation and mathematical modelling". Chem. Eng. Sci. Vol. 52. Nr.20. 3421-3428. 1997
- [109] Chung-Sung Tan. Din-Chung Liou „Modeling of Desorption at Supercritical Conditions". AIChE Journal 35. Nr. 6. 1029-1031. 1989
- [110] Vorlesungsscript GAS FESTSTOFF SYSTEME, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Prof. Heschel, 2000
- [111] Brunner, G.; Nowak, K.; Firus, A.: „Hydrolytische und thermische Spaltung organischer Verunreinigungen kontaminierter Böden mit überkritischem Wasser zur Erzeugung biologisch abbaubarer Produkte", Forschungsbericht A1, Dezember 1994
- [112] Haase, B.; Render, M.; Luhede. J.: "Reinigung hochkontaminierter Böden mittels Waschverfahren", Chem. Ing. Tech. , 62, 1990, 8, 674-675
- [113] Reiß, I.; Schlußinger, A.; Schulz, S.: "Bodensanierung durch Hochdruckextraktion", Chemie in unserer Zeit, 28, 1994, 4, 189-197
- [114] Kunert, D.; Lütge, C.; Schlußinger, A.; Schulz, S.: "Verfahrensoptimierung der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung", Chem. Ing. Technik, 66, 1994, 5, 692-696
- [115] Schönbucher, A.: "Thermische Verfahrenstechnik", Springer Verlag, 2002
- [116] Recasens, F.; Vazquez, A.; Larrayoz, A.: "Supercritical Fluid Extraction of Packed Beds: External Mass Transfer in Upflow and Downflow Operation", Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 3618-3628
- [117] Srinivasan, M.P.; Smith, J.M.; McCoy, B.J.: "Supercritical Fluid Desorption from activated Carbon", Chem. Eng. Science, Vol. 45, 7, 1990, 1885-1895
- [118] Dams, A.; Schlünder, E.U.: "Überkritische Extraktion eines schwerflüchtigen, aromatischen Gemisches im Festbett – Selektivität und Geschwindigkeit der Auflösung", Chemie Ing. Technik, 1991, 63, 9, 928-931
- [119] Yang, Y.; Hawthorne, S.B.: „Subcritical Water Extraction of Polychlorinated Biphenyls from Soil and Sediment". Anal. Chem. 67. 4571-4576. 1995
- [120] Langenfeld, J.J.: „Effects of Temperatur and Pressure on Supercritical Fluid Extraction Efficiencies of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls". Anal.Chem. 65. 338-344. 1993
- [121] Werkstoffdatenblatt , Werkstoffnummer 1.4980, Verlag Stahlschlüssel 2001

- [122] Carles, P.: "Recent Findings on the hydrodynamics of supercritical Fluids", Proceedings of the 7. Meeting on Supercritical Fluids Particles Design Materials and Natural Product Processing, Antibes, 2000
- [123] Onuki, A.; Hong, H.; Ferrell, R.A: Phys. Rev. A, Vol. 41, 1990, 2256
- [124] Zappoli, B.; Carles, P.; European Journal of Mech. B/Fluids, Vol. 14, 1995, 41
- [125] Garrabos, Y.; Bonetti, M.; Beysens, D.; Fröhlich, T.: Phys. Rev. E, Vol. 57, 1998, 5665
- [126] Sander, S.: "Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen", Dissertation, Universität Oldenburg, 2000
- [127] Hawthorne, S.B.; Lagadec, A.J.: "Pilot Scale Destruction of TNT, RDX and HMX on contaminated Soils using Subcritical Water", Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3224-3228
- [128] Arai, K.; Adschiri, T.: "Hydrogenation of Hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water", American Chemical Society, 2000, published in web
- [129] Gläser, R.; Josl, R.: "Selective Oxidation of Isopropanol over noble Metal Catalysts in Supercritical Carbon Dioxide", Proceedings of the 7. Meeting on Supercritical Fluids Particles Design Materials and Natural Product Processing, Antibes, 2000
- [130] Dutournie, P.; Aymonier, C.: "Experimental and simulated study of a hydrothermal oxidation reactor – unsteady reactor behaviour after a reactor stop", 6th Symp. On SCF 2003, Versailles
- [131] Pongratz, E.; Härtel, G.; Freese, C.: "Wet Oxidation of Organics under near Critical Conditions", High Pressure Chemical Engineering, Proceedings of the 3rd Internat. Symp. On High Pressure Chemical Engineering, Zürich, 1996
- [132] Buchwald, A.: "Simulation von Hochdruckextraktionsverfahren zur Entfernung organischer Verbindungen aus kontaminierten Böden", Dissertation Universität Halle-Wittenberg, 2001
- [133] Wille, F.: „Bodensanierungsverfahren: Grundlagen und Anwendungen“, 1. Auflage, Vogel Buchverlag Würzburg, 1993

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Potentielles Verhalten von Schadstoffen im Boden [13]	12
Abbildung 3: Bodensanierungsverfahren	17
Abbildung 4: Prinzip der Hochdruckextraktion	19
Abbildung 5: Zustandsdiagramm von Wasser in schematischer Darstellung	31
Abbildung 6: Dichte – Temperatur Diagramm des Wassers bei unterschiedlichen Drücken [52]	32
Abbildung 7: Statische Dielektrizitätskonstante ϵ von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck[83]	33
Abbildung 8: Dynamische Viskosität des Wassers bei unterschiedlichen Drücken in Abhängigkeit von der Temperatur [83]	34
Abbildung 9: Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Naphthalin nach unterschiedlichen Korrelationen	35
Abbildung 10: Diffusionskoeffizienten der ausgewählten Leitsubstanzen in Wasser bei einem Druck von 240 bar	37
Abbildung 11: Einfluß der Partikelporosität auf den axialen Dispersionskoeffizienten von Naphthalin	40
Abbildung 12: Löslichkeit der ausgewählten organischen Substanzen in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 240 bar	43
Abbildung 13: Löslichkeit von ausgewählten PAK in Wasser (Druck 40 bar)	44
Abbildung 14: p-T Diagramm für das System Naphthalin (1) - Wasser (2) [Typ II] [81]	45
Abbildung 15: Phasengleichgewichtsdiagramm von binären Systemen des Typ III [70]	46
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Freien Enthalpie beziehungsweise Gibbs- Energie in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung am Beispiel einer Reaktion der Form $A^\circ \rightarrow B$	48
Abbildung 17: Modellkopplung	64
Abbildung 18: Prinzip Modellierung 2 Maßstäbe	65
Abbildung 19: Modellschema	66
Abbildung 20: Geometrische und Betriebstechnische Daten des Reaktors	73
Abbildung 21: Versuchsanlage [25]	74
Abbildung 22: Färbung der Extraktionsproben	75
Abbildung 23: Verweilzeitkurve	76
Abbildung 24: Partikelgrößenverteilungsfunktion	78

Abbildung 25: Ultraschallextraktion von real kontaminiertem Boden	83
Abbildung 26: Wiederfindungsraten der dotierten Schadstoffe (Boden 5).....	84
Abbildung 27: Relative Extraktionsgrade Naphthalin in Abhängigkeit von der Temperatur..	87
Abbildung 28: Relative Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur	87
Abbildung 29: Relative Extraktionsgrade n-Eicosan in Abhängigkeit von der Temperatur ...	88
Abbildung 30: Relative Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur	89
Abbildung 31: Relative Extraktionsgrade Phenanthren über Wasserverbrauch in Abhängigkeit von der Temperatur	90
Abbildung 32: Absolute Extraktionsgrade Phenanthren in Abhängigkeit von der Temperatur	91
Abbildung 33: Normierte Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom	93
Abbildung 34: Aufheizkurven des Reaktors bei unterschiedlichen Volumenströmen	93
Abbildung 35: Wasserverbrauch bei der Extraktion von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom	94
Abbildung 36: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße	95
Abbildung 37: Abhängigkeit normierter Extraktionsgrade vom Volumenstrom.....	95
Abbildung 38: Normierte Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom	96
Abbildung 39: Relative Extraktionsgrade von Phenanthren in Abhängigkeit vom Volumenstrom	97
Abbildung 40: Normierte Extraktionsgrade für Naphthalin in Abhängigkeit von der Korngröße.....	98
Abbildung 41: :Normierte Extraktionsgrade für Phenanthren in Abhängigkeit von der Korngröße.....	99
Abbildung 42: Normierte Extraktionsgrade für n-Eicosan in Abhängigkeit von der Korngröße.....	100
Abbildung 43: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße.....	100
Abbildung 44: Normierte Extraktionsgrade für Naphthalin in Abhängigkeit von der Korngröße.....	101
Abbildung 45: Normierte Extraktionsgrade für Phenanthren in Abhängigkeit von der Korngröße.....	102

Abbildung 46: Normierte Extraktionsgrade für n-Eicosan in Abhängigkeit von der Korngröße.....	102
Abbildung 47: Verhältnis extrahierter Schadstoff und Verbrauch an Extraktionsmittel in Abhängigkeit von der Korngröße.....	103
Abbildung 48: Kinetikverlauf	104
Abbildung 49: Wärmeleitfähigkeit Reaktormaterial über Temperatur	106
Abbildung 50: c_p -T Funktion von Wasser.....	107
Abbildung 51: Desorptionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur	108
Abbildung 52: Effektiver Diffusionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur.....	108
Abbildung 53: Stofftransportkoeffizient Naphthalin über der Temperatur	109
Abbildung 54: Axialer Dispersionskoeffizient Naphthalin über der Temperatur.....	109
Abbildung 55: Naphthalinkonzentration in wässriger Phase über Versuchszeit	110
Abbildung 56: Modellierung des Extraktionsgrades.....	111
Abbildung 57: Abhängigkeit des Desorptionskoeffizienten K_{De} von der Temperatur T bei der Extraktion von Naphthalin	112
Abbildung 58: Geschwindigkeitsfeld im Reaktor bei 5 ml/min	113
Abbildung 59: Temperaturfeld in K bei verschiedenen Zeiten $t^*>0$	114
Abbildung 60: Konzentrationsverteilung im Reaktor.....	115

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anzahl erfasster und geschätzter Altlastenverdachtsflächen in der Bundesrepublik Deutschland (Stand: Dezember 1998, Umweltbundesamt) [2].....	6
Tabelle 2: Kapazitäten, Auslastung und Verwertungsquoten der stationären Bodenbehandlungsanlagen in Deutschland 1999 [24]	20
Tabelle 3: Kostenspannen der verschiedenen Verfahren [25]	21
Tabelle 4: Freundlich-Parameter für Sorption von Phenanthren und Naphthalin an unterschiedlichen Böden [47].....	28
Tabelle 5: Extraktion mit verdichteten Gasen [48][49][50][51]	30
Tabelle 6: molare Volumina von Naphthalin.....	36
Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten von Naphthalin in Wasser bei einem Druck von 240 bar	36
Tabelle 8: Binärer Wechselwirkungsparameter des Systems Anthracen/Wasser	44
Tabelle 9:Anfangs- und Randbedingungen Strömungsmodell	67
Tabelle 10: Anfangs- und Randbedingungen thermisches Modell	68
Tabelle 11: Anfangs- und Randbedingungen Stofftransportmodell Reaktorgeometrie	70
Tabelle 12: Anfangs- und Randbedingungen Stofftransportmodell Partikelgeometrie	71
Tabelle 13:Versuchsparemeter	72
Tabelle 14:Untersuchungsbereich der dimensionslosen Kennzahlen	72
Tabelle 15: Bestimmung der effektiven Festbettporositäten.....	77
Tabelle 16: Analyse des Bodenmaterials	78
Tabelle 17: Stoffdaten der Modellschubstanzen (Wasserlöslichkeit bei 25 °C).....	79
Tabelle 18: Parameter der GC-MS-Analyse	81
Tabelle 19: Parameter der Soxhletextraktion	82
Tabelle 20:Definition Extraktionsgrade	85
Tabelle 21: Modellparameter eindimensional.....	105
Tabelle 22:Modellparameter	111

11 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Abkürzungen

BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz	[-]
BBodSchV	Bundes-Bodenschutzverordnung	[-]
BTXE/BTX .	Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol	[-]
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe	[-]
DDT	1,1,1-Trichloro-2,2-bis[4-chlorphenyl]ethan	[-]
DNT	Dinitrotoluol	[-]
EPA	Environmental Protection Agency	[-]
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe	[-]
LCKW	leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe	[-]
Lp	Löslichkeitsprodukt	[-]
PAKs	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	[-]
PAN	Peroxyacetylnitrat (Smog-Verbindung)	[-]
PCB	polychlorierte Biphenyle	[-]
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine / Dibenzofurane	[-]
PCT	polychlorierte Terphenyle	[-]
PER	Tetrachlorethen	[-]
SALKA	Sächsisches Altlastenkataster	[-]
SALM	Sächsische Altlastenmethodik	[-]
SHKW	schwerflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe	[-]
TBC	Tributylzinn	[-]
TCDD	Toxizitäts-Äquivalente (Dioxin)	[ng/kg]
TE	Toxizitäts-Äquivalente	[ng/kg]
TEQ	Gesamtwert an TCDD-Äquivalenten	[ng/kg]
TNT	2,4,6- Trinitrotoluol	[-]
VOC	flüchtige organische Verbindungen	[-]

Lateinische Zeichen

A_S	Phasengrenzfläche (Oberfläche des Adsorbens)	$[m^2]$
Bi	Biot Zahl	$[-]$
Bo	Bodenstein – Zahl	$[-]$
C_{org}	Anteil an organischem Kohlenwasserstoff	$[-]$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$[m^2/s]$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
$D_{1,2}$	Diffusionskoeffizient	$[m^2/s]$
E	Extraktionsgrad	$[-]$
Fo	Fourrier – Zahl	$[-]$
$H_{Reaktor}$	Höhe des Reaktors	$[m]$
K_{De}	Desorptionskoeffizient	$[-]$
K_f	Freundlich Adsorptions-/Desorptionskoeffizient	$[-]$
K_{Gl}	Gleichgewichtskonstante	$[-]$
K_H	Henry Adsorptions-/Desorptionskoeffizient	$[-]$
K_{oc}	Adsorptionskoeffizient bezogen auf Organikanteil	$[-]$
$K_{[x]}$	temperaturabhängige Konstanten	$[-]$
L	Länge	$[m]$
M_{ads}	Masse des adsorbierten Stoffes	$[kg]$
M^G	Grenzflächenüberschuß (Masse)	$[kg]$
M_S	Masse des Adsorbens	$[kg]$
N_{ads}	adsorbierte Stoffmenge	$[mol]$
N^G	Grenzflächenüberschuß (Stoffmenge)	$[mol]$
$OG_{class,n}$	obere Grenze der n-ten Partikelgrößenklasse	$[m]$
Pe	Peclet Zahl	$[-]$
$Q_3(x)$	Verteilungsfunktion	$[-]$
R	Allgemeine Gaskonstante	$[J/mol \cdot K]$
T	Temperatur	$[K]$
T_C	Temperatur am kritischen Punkt	$[K]$
$UG_{class,n}$	untere Grenze der n-ten Partikelgrößenklasse	$[m]$
V	Molare Volumen	$[m^3/mol]$
\dot{V}	Volumenstrom	$[m^3/h]$

$a(T)$	Parameter in der Peng-Robinson Zustandsgleichung	$[\text{Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2]$
b	Parameter in der Peng-Robinson Zustandsgleichung	$[\text{m}^3/\text{mol}]$
c	Konzentration	$[\text{g/l}]$
c_f	Konzentration in der fluiden Phase	$[\text{g/g}]$
d	Durchmesser	$[\text{m}]$
d_{part}	Partikeldurchmesser	$[\text{m}]$
$d_{p,m}$	Mittlere Partikelgröße	$[\text{m}]$
\bar{d}_p	mittlere Partikelgröße für den entsprechenden Boden	$[\text{m}]$
d_{Reaktor}	Durchmesser des Reaktors	$[\text{m}]$
f	Fugazität	$[\text{Pa}]$
k	BET Konstante	$[-]$
k_b	Boltzman Konstante	$[\text{J/K}]$
k_{12}	Wechselwirkungsparameter	$[-]$
m_{ex}	Extrahierte Menge	$[\text{g}]$
m_w	Menge der Schadstoffe in der wässrigen Phase	$[\text{g}]$
n, n_i	Freundlich Exponenten	$[-]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
p^v	Sattdampfdruck	$[\text{Pa}]$
q	Beladung der Feststoffphase	$[\text{g/g}]$
q_0	Ausgangsbiladung	$[\text{g/g}]$
r_m	Radius des Naphthalinmoleküls am Siedepunkt	$[\text{m}]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
u	Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{m/s}]$
u_{eff}	effektive Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{m/s}]$
y	Molanteil	$[\text{mol/mol}]$

Griechische Zeichen

Γ	Grenzflächenüberschuss	[mol/m ²]
Γ_M	Stoffmenge pro Flächeneinheit Monomolekularer Bedeckung	[mol/m ²]
β	Stofftransportkoeffizient	[m/s]
β_f	Stoffübergangskoeffizient in der fluiden Phase	[m/s]
ε	Porosität bzw. Festbettporosität	[-]
ε_{part}	Partikelporosität	[-]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
\bar{v}_{ads}	molares Volumen des Adsorbens	m ³ /mol]
η	dynamische Viskosität	[kg/m's]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ρ_C	Dichte am kritischen Punkt	[kg/m ³]
φ	Fugazitätskoeffizient	[-]
ω	Azentrischer Faktor	[-]

Indices

<i>0</i>	Ausgangsbedingung, Startzustand
<i>1,2</i>	binäres System
<i>ads</i>	adsorbiert
<i>ax</i>	axial
<i>b</i>	Boltzmann
<i>C</i>	kritisch
<i>Class,n</i>	n-te Klasse
<i>De</i>	Desorption
<i>eff</i>	effektiv
<i>ex</i>	extrahiert
<i>F</i>	Freundlich
<i>f</i>	fluide Phase
<i>Gl</i>	Gleichgewicht
<i>H</i>	Henry
<i>M</i>	monomolecular
<i>OC</i>	organic carbon
<i>org</i>	Organikanteil
<i>p</i>	Porenphase
<i>part</i>	Partikel
<i>p,m</i>	mittleres Partikel
<i>Reaktor</i>	Reaktor
<i>S</i>	Sorbens bzw. Adsorbens
<i>s</i>	Feststoffphase
<i>w</i>	wässrige Phase

12 Anhang*Chemisch-physikalische Eigenschaften der PAK*

PAK	Ringe	Mol- masse [g/mol]	Smp. [°C]	WL [mg/l]	Flüchtigkeit [-]	Log K _{ow} [-]
Naphthalin	2	128	81	30	0,023	3,37
Acenaphthylen	3	154	92	16,1	0,015	K.A
Acenaphthen	3	154	96	3,47	0,052	4,33
Fluoren	3	166	116	1,98	$0,82 \cdot 10^{-3}$	4,18
Phenanthren	3	178	101	1,29	$2,2 \cdot 10^{-3}$	4,46
Anthracen	3	178	216	0,07	$0,15 \cdot 10^{-3}$	4,45
Fluoranthren (+)	4	202	111	0,26	$0,48 \cdot 10^{-3}$	5,33
Pyren	4	202	150	0,14	$0,37 \cdot 10^{-3}$	5,32
B'(a)anthracen	4	228	156	0,014	$0,23 \cdot 10^{-3}$	5,61
Chrysen	4	228	256	0,002	$3,86 \cdot 10^{-3}$	5,61
B'(b)fluoranthren (+)	5	252	168	0,0012	$5,64 \cdot 10^{-3}$	6,57
B'(k) fluoranthren (+)	5	252	217	0,00055	$1,23 \cdot 10^{-3}$	6,84
B'(a)pyren (+)	5	252	179	0,0038	$<0,1 \cdot 10^{-3}$	6,04
DiB'(ah)anthracen	5	278	270	0,0005	$2,99 \cdot 10^{-3}$	5,97
B'(ghi)perylen (+)	6	276	278	0,062	$2,39 \cdot 10^{-3}$	7,66
Indenopyren (+)	6	276	163	0,00026	$5,71 \cdot 10^{-3}$	7,23

B' Benzo

Smp Schmelztemperatur

WL Wasserlöslichkeit bei 25 °C

(+) PAK nach Trinkwasserverordnung (TVO)

Koeffizienten der Dampfdruckberechnung

	A	B	C	D	E	T _{min}	T _{max}
						[K]	[K]
Naphthalin	34,9161	-3,94E+03	-9,0648	-2,07E-09	1,56E-06	353,43	748,35
Phenanthren	50,2858	-5,74E+03	-1,39E+01	-8,85E-10	2,13E-06	372,38	869,25
n-Eicosan	19,4193	-5,87E+03	-4,43E-01	-1,26E-02	5,22E-06	309,59	767,04

$$\text{Log}_{10}P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \text{Log}_{10}T + D \cdot T + E \cdot T^2$$

P in mm Hg und T in K.

C:\sp1000\boden1.asc 23.7.2001
 Bodenprobe 1, Extraktion SFE
 Mittlere Korngröße: 0.68 mm
 d50 : 0.51 mm

SIEBANALYSE

BODEN1.DAT

Firma	: Bergakademie Freiberg Agglomerationstechnik	Datum	: 07/23/01
Bearbeiter	: Kollmus, Jan	Laufnummer	:
Material	: Bodenprobe 1 , Extraktion SFE		
Kommentar	:		
Siebmaschine : Vibro tronic Einstellung : Amplitude : 1,00 mm			
Art der Siebbewegung : Electromagnetisch		Nass-Siebung : N	
Sieb-Durchmesser (mm) : 200		Hoehe (mm) : 50 Siebanzahl : 9	
Norm-Hauptnr. / Siebe : elektromagnetisch			
Einwaage (g) : 300.93		Siebdauer (min) : 10	
Siebhilfe : keine			

Kornklasse (µm)	Massenanteil (g) (%)		Haeufigkeitsdichte q3 (%/µm)	Kumulativ (%) Q3 (D) 1-Q3 (R)	
< 63	0.36	0.1	0.002	0.1	99.9
63 - 125	0.40	0.1	0.002	0.3	99.7
125 - 250	26.67	8.9	0.071	9.1	90.9
250 - 400	86.97	28.9	0.193	38.0	62.0
400 - 500	33.90	11.3	0.113	49.3	50.7
500 - 800	78.65	26.1	0.087	75.5	24.5
800 - 1000	20.52	6.8	0.034	82.3	17.7
1000 - 1600	38.16	12.7	0.021	95.0	5.0
1600 - 2000	3.61	1.2	0.003	96.2	3.8
2000 - 3150	11.55	3.8	0.003	100.0	0.0

Rueckwaage (g) : 300.79 Siebverlust (g) : 0.14 → 0.0 %

Unterschrift :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved

C:\sp1000\boden2.asc 23.7.2001
 Bodenprobe 2, Extraktion SFE
 Mittlere Korngröße: 0.69 mm
 d50 : 0.60 mm

SIEBANALYSE

BODEN2.DAT

Firma	: Bergakademie Freiberg	Datum	: 07/23/01
	Agglomerationstechnik		
Bearbeiter	: Kollmus, Jan	Laufnummer	:
Material	: Bodenprobe 2 , Extraktion SFE		
Kommentar	:		
Siebmaschine : Vibro tronic Einstellung : Amplitude : 1,00 mm			
Art der Siebbewegung : Electromagnetisch		Nass-Siebung : N	
Sieb-Durchmesser (mm) : 200		Hoehe (mm) : 50 Siebanzahl : 9	
Norm-Hauptnr. / Siebe : elektromagnetisch			
Einwaage (g) : 300.17		Siebdauer (min) : 10	
Siebhilfe : keine			

Kornklasse (µm)	Massenanteil (g) (%)		Häufigkeitsdichte q3 (%/µm)	Kumulativ (%) Q3 (D) 1-Q3 (R)	
< 63	5.12	1.7	0.027	1.7	98.3
63 - 125	13.58	4.5	0.073	6.2	93.8
125 - 250	48.19	16.1	0.129	22.3	77.7
250 - 400	46.33	15.4	0.103	37.8	62.2
400 - 500	18.49	6.2	0.062	43.9	56.1
500 - 800	57.20	19.1	0.064	63.0	37.0
800 - 1000	25.04	8.3	0.042	71.3	28.7
1000 - 1600	84.27	28.1	0.047	99.4	0.6
1600 - 2000	1.47	0.5	0.001	99.9	0.1
2000 - 3150	0.22	0.1	0.000	100.0	0.0

Rueckwaage (g) : 299.91 Siebverlust (g) : 0.26 → 0.1 %

Unterschrift :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved

C:\sp1000\boden3.asc 23.7.2001
 Bodenprobe 3, Extraktion SFE
 Mittlere Korngröße: 1.03 mm
 d50 : 1.09 mm

SIEBANALYSE

BODEN3.DAT

Firma	: Bergakademie Freiberg	Datum	: 07/23/01
	Agglomerationstechnik		
Bearbeiter	: Kollmus, Jan	Laufnummer	:
Material	: Bodenprobe 3 , Extraktion SFE		
Kommentar	:		
Siebmaschine : Vibro tronic Einstellung : Amplitude : 1,00 mm			
Art der Siebbewegung : Electromagnetisch		Nass-Siebung : N	
Sieb-Durchmesser (mm) : 200 Hoehe (mm) : 50 Siebanzahl : 9			
Norm-Hauptnr. / Siebe : elektromagnetisch			
Einwaage (g) : 300.27		Siebdauer (min) : 10	
Siebhilfe : keine			

Kornklasse (μm)	Massenanteil		Haeufigkeitsdichte q_3 (%/ μm)	Kumulativ (%)	
	(g)	(%)		Q3 (D)	1-Q3 (R)
< 63	5.46	1.8	0.029	1.8	98.2
63 - 125	3.59	1.2	0.019	3.0	97.0
125 - 250	7.70	2.6	0.021	5.6	94.4
250 - 400	12.61	4.2	0.028	9.8	90.2
400 - 500	7.42	2.5	0.025	12.3	87.7
500 - 800	43.91	14.6	0.049	26.9	73.1
800 - 1000	43.41	14.5	0.072	41.3	58.7
1000 - 1600	171.90	57.3	0.095	98.6	1.4
1600 - 2000	3.19	1.1	0.003	99.7	0.3
2000 - 3150	1.02	0.3	0.000	100.0	0.0

Rueckwaage (g) : 300.21 Siebverlust (g) : 0.06 → 0.0 %

Unterschrift :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved

C:\sp1000\boden4.asc 23.7.2001
 Bodenprobe 4, Extraktion SFE
 Mittlere Korngröße: 0.91 mm
 d50 : 0.90 mm

SIEBANALYSE

BODEN4.DAT

Firma	: Bergakademie Freiberg	Datum	: 07/23/01
	Agglomerationstechnik		
Bearbeiter	: Kollmus, Jan	Laufnummer	:
Material	: Bodenprobe 4 , Extraktion SFE		
Kommentar	:		
Siebmaschine : Vibro tronic Einstellung : Amplitude : 1,00 mm			
Art der Siebbewegung : Electromagnetisch		Nass-Siebung : N	
Sieb-Durchmesser (mm) : 200 Hoehe (mm) : 50 Siebanzahl : 9			
Norm-Hauptnr. / Siebe : elektromagnetisch			
Einwaage (g) : 300.31		Siebdauer (min) : 10	
Siebhilfe : keine			

Kornklasse (µm)	Massenanteil		Haeufigkeitsdichte q3 (%/µm)	Kumulativ (%)	
	(g)	(%)		Q3 (D)	1-Q3 (R)
< 63	2.32	0.8	0.012	0.8	99.2
63 - 125	2.46	0.8	0.013	1.6	98.4
125 - 250	10.50	3.5	0.028	5.1	94.9
250 - 400	25.04	8.3	0.056	13.4	86.6
400 - 500	20.48	6.8	0.068	20.3	79.7
500 - 800	71.36	23.8	0.079	44.0	56.0
800 - 1000	35.97	12.0	0.060	56.0	44.0
1000 - 1600	126.51	42.1	0.070	98.2	1.8
1600 - 2000	5.08	1.7	0.004	99.9	0.1
2000 - 3150	0.45	0.1	0.000	100.0	0.0

Rueckwaage (g) : 300.17 Siebverlust (g) : 0.14 → 0.0 %

Unterschrift :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved

C:\sp1000\boden5.asc 23.7.2001
 Bodenprobe 5, Extraktion SFE
 Mittlere Korngröße: 1.13 mm
 d50 : 0.98 mm

SIEBANALYSE

BODEN5.DAT

Firma	: Bergakademie Freiberg	Datum	: 07/23/01
	Agglomerationstechnik		
Bearbeiter	: Kollmus, Jan	Laufnummer	:
Material	: Bodenprobe 5 , Extraktion SFE		
Kommentar	:		
Siebmaschine : Vibro tronic Einstellung : Amplitude : 1,00 mm			
Art der Siebbewegung : Electromagnetisch		Nass-Siebung : N	
Sieb-Durchmesser (mm) : 200		Hoehe (mm) : 50 Siebanzahl : 9	
Norm-Hauptnr. / Siebe : elektromagnetisch			
Einwaage (g) : 299.75		Siebdauer (min) : 10	
Siebhilfe : keine			

Kornklasse (µm)	Massenanteil		Haeufigkeitsdichte q3 (%/µm)	Kumulativ (%)	
	(g)	(%)		Q3 (D)	1-Q3 (R)
< 63	3.81	1.3	0.020	1.3	98.7
63 - 125	6.98	2.3	0.038	3.6	96.4
125 - 250	13.24	4.4	0.035	8.0	92.0
250 - 400	21.82	7.3	0.049	15.3	84.7
400 - 500	17.81	5.9	0.059	21.2	78.8
500 - 800	57.33	19.1	0.064	40.4	59.6
800 - 1000	31.91	10.6	0.053	51.0	49.0
1000 - 1600	90.92	30.3	0.051	81.4	18.6
1600 - 2000	9.52	3.2	0.008	84.5	15.5
2000 - 3150	46.36	15.5	0.013	100.0	0.0

Rueckwaage (g) : 299.70 Siebverlust (g) : 0.05 → 0.0 %

Unterschrift :

SP1000, Copyright Retsch GmbH, 1993 All rights reserved

Übersicht Versuchsparameter

			Boden 1			
	Parameter		Misch	Fein	Mittel	Grob
Druck	Temperatur	Volumenstrom				
250 bar	T= 300 °C	5 ml/min		x	x	
250 bar	T= 300 °C	10 ml/min		x	x	
250 bar	T= 300 °C	15 ml/min		x	x	
250 bar	T= 300 °C	20 ml/min		x	x	
250 bar	T= 340 °C	5 ml/min				
250 bar	T= 340 °C	10 ml/min				
250 bar	T= 340 °C	15 ml/min		x	x	x
250 bar	T= 340 °C	20 ml/min				
250 bar	T=400 °C	5 ml/min				
250 bar	T=400 °C	10 ml/min				
250 bar	T=400 °C	15 ml/min		x	x	x
250 bar	T=400 °C	20 ml/min				

			Boden 5			
	Parameter		Misch	Fein	Mittel	Grob
Druck	Temperatur	Volumenstrom				
250 bar	T= 300 °C	5 ml/min		x	x	
250 bar	T= 300 °C	10 ml/min	x	x	x	
250 bar	T= 300 °C	15 ml/min	x	x	x	
250 bar	T= 300 °C	20 ml/min		x	x	
250 bar	T= 340 °C	5 ml/min				
250 bar	T= 340 °C	10 ml/min	x			
250 bar	T= 340 °C	15 ml/min	x	x	x	x
250 bar	T= 340 °C	20 ml/min				
250 bar	T=400 °C	5 ml/min				
250 bar	T=400 °C	10 ml/min	x			
250 bar	T=400 °C	15 ml/min	x	x	x	x
250 bar	T=400 °C	20 ml/min				

			realkont. Boden Freese			
	Parameter		Misch	Fein	Mittel	Grob
Druck	Temperatur	Volumenstrom				
250 bar	T= 300 °C	5 ml/min	oxx	oxx	oxx	ox
250 bar	T= 300 °C	10 ml/min	ox	oxxxx	ox	ox
250 bar	T= 300 °C	15 ml/min		ox	ox	o
250 bar	T= 300 °C	20 ml/min		ox	ox	o
250 bar	T= 340 °C	5 ml/min	xx	oxx	oxx	oxx
250 bar	T= 340 °C	10 ml/min	x	ox	ox	oxx
250 bar	T= 340 °C	15 ml/min		ox	x	x
250 bar	T= 340 °C	20 ml/min				
250 bar	T=400 °C	5 ml/min	ox	ox	oxx	o
250 bar	T=400 °C	10 ml/min	oxx	ox	oxxx	oxxx
250 bar	T=400 °C	15 ml/min	x	x	oxx	x
250 bar	T=400 °C	20 ml/min				

o Versuche Dissertation Freese [25]

x Eigener Versuch

xx Doppelversuch

xxx Dreifachversuch

Numerik

Zur numerischen Simulation wurde das Multiphysik-Finite-Element-Tool Femlab benutzt. Hier besteht eine weitgehende Freiheit bezüglich der Implementierung der zu lösenden Gleichungen. Das Problem wurde in drei Teilprobleme unterteilt. Das Strömungsproblem im Reaktor wurde mittels der Brinkmann Gleichung modelliert und ist von allen anderen Problemen entkoppelt. Es gibt also keine konzentrations- bzw. temperaturabhängigen Strömungsgrößen. Das thermische Modell ist von den Strömungsgrößen abhängig (Konvektionsterm) und wurde als Wärmeleitungs-Konvektions-Problem implementiert. Die thermischen Größen sind nicht von Konzentrationsgrößen abhängig. Das Konzentrationsmodell ist sowohl strömungs- (Konvektionsterm) als auch temperaturabhängig (Koeffizienten). Während das Strömungsmodell nur im Reaktor präsent ist, werden thermisches und Konzentrationsmodell sowohl für die Reaktorgeometrie als auch für die Partikelgeometrie gelöst. Die Kopplung von Reaktorgeometrie und Partikelgeometrie erfolgt durch 'Extrusion Coupling Variables', die das Koppeln von Berechnungen auf nicht zusammenhängenden Gebieten erlaubt. Die 2D-Geometrie des Reaktors wurde mit ca. 2000 Elementen vernetzt die 3D-Partikelgeometrie mit ca. 15000 Elementen, dabei kam der Femlab-eigene Standardvernetzer mit unstrukturierten Tetraedern (Dreiecken) zum Einsatz. Bis auf den Druck (lineare finite Elemente) wurden quadratische finite Elemente verwendet. Somit ergeben sich für das zu lösende Problem ca. 65000 Freiheitsgrade.

